

## **Memoria Final**

# **ESTUDIO SISTEMÁTICO DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES EN LA FABRICACIÓN DE ENVASES PARA ALIMENTOS CONSERVADOS EN ATMÓSFERAS CONTROLADAS**

Dr. Joan Llorens Llacuna  
Dra. Elisabet Rudé i Payró  
Dr. Josep Sabaté Reboll  
Dra. Montserrat Pujolà Cunill

Barcelona, Septiembre de 2004

**ÍNDICE**

I.	Introducción.....	1
I.1	Transporte de gases en membranas poliméricas.	3
I.2	Membranas de poliéster: PET modificado (copolímeros y derivados) .	5
I.2.1	Poli(etilen tereftalato) (PET) y sus copolímeros	5
I.2.2	Poli(etilen isoftalato) (PEI) y poli(etilen 5- <i>terc</i> -butil isoftalato) (PE'BI)	8
I.3	Membranas de poliamida: Nylons modificados .	9
I.3.1	Poli( $\gamma$ -glutamato)s	11
I.4	Objetivos	.12
II.	Materiales y métodos.....	15
II.1	Reactivos, productos y disolventes	15
II.2	Síntesis	15
II.2.1	Síntesis de los poliésteres PEI, PE'BI, PET'BI y	15
II.2.2	Síntesis de los poliglutamatos PAAG-2 y PAAG-18	18
II.3	Técnicas de caracterización químico-física de los polímeros	19
II.3.1	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	19
II.3.2	Viscosimetría y cromatografía de permeabilidad en gel	19
II.3.3	Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría	21
II.3.4	Difracción de rayos X	21
II.4	Ensayos de permeabilidad de gases	22
II.4.1	Preparación de membranas	22
II.4.2	Permeómetro	24
II.4.3	Determinación de difusividades y permeabilidades	25
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
III.1	Poliésteres	27
III.1.1	Síntesis y caracterización	27
III.1.2	Propiedades térmicas	37
III.1.3	Propiedades de transporte	41

---

III.2 Poliglutamatos	47
III.2.1 Síntesis y caracterización	47
III.2.2 Propiedades de transporte	47
IV. CONCLUSIONES .....	59
V. NOMENCLATURA .....	63
VI. REFERENCIAS.....	67
a. ANEXO .....	71

## I. INTRODUCCIÓN

En la sociedad actual no se concibe la comercialización de un producto, cualquiera que sea su naturaleza, sin alguna forma de envase y/o embalaje que lo contenga y proteja. Los envases y embalajes cumplen, cada uno a su modo, las funciones básicas de presentar e identificar al producto que contienen y de proteger y conservar su calidad e integridad; juegan, por tanto, un papel decisivo en cualquier esquema de comercialización.

Pero si el envase es importante para la comercialización de cualquier producto, lo es mucho más para los alimentos. De hecho, casi el 60% de los materiales de envase y embalaje que se producen se destinan al envasado de alimentos. Desde el momento en que los productos susceptibles de ser empleados como alimentos abandonan su medio natural hasta que son consumidos, se ven sometidos a todo tipo de incidencias: físicas, químicas y microbiológicas, que pueden actuar adversamente, pudiendo ocasionar su deterioro y pérdida de propiedades para el consumo. Ello obliga a suministrar a dichos productos una adecuada protección mediante distintas formas de actuación, siendo las más importantes: la atmósfera de envasado y el propio envase.

El envasado en atmósfera modificada y/o controlada se viene empleando desde principios de siglo, siendo en la actualidad una de las tecnologías más ampliamente utilizadas para la conservación de alimentos frescos sin aditivos ni conservantes o escasamente procesados. Modificando la composición del entorno gaseoso que circunda el alimento se consigue reducir el crecimiento microbiano, así como la velocidad de oxidación, la pérdida de agua y/o el deterioro o alteración del mismo.

Los gases más utilizados en el acondicionamiento de alimentos son el oxígeno, el nitrógeno y el dióxido de carbono, los cuales actúan tanto sobre el propio producto como sobre los microorganismos contaminantes. A pesar de que normalmente no se requiere la presencia de oxígeno para evitar así oxidaciones indeseadas, su uso es inevitable en algunas aplicaciones, tales como el envasado: de carne – para mantener el color rojo vivo que le confiere la forma oxigenada de la mioglobina –, de pescado – para evitar el desarrollo de microorganismos patógenos anaerobios –, y de productos hortofrutícolas, los cuales continúan respirando una vez han sido recolectados, y debe evitarse la respiración anaerobia que aceleraría su descomposición. El nitrógeno, por su parte, suele utilizarse como sustituto del oxígeno, para evitar y/o disminuir la oxidación de pigmentos, grasas y aromas, evitando así posibles

decoloraciones y la aparición de enranciamiento. Y, por último, el dióxido de carbono desempeña un papel fundamental como inhibidor selectivo del crecimiento de microorganismos. Se trata sin duda de un tema ciertamente complejo, ya que no hay una atmósfera universal que pueda aplicarse al envasado de cualquier producto fresco, sino que debe formularse a medida del producto a envasar.

Los envases contribuyen al mantenimiento de la calidad del producto controlando la atmósfera en la que se encuentra inmerso el producto y esto lo pueden hacer intercambiando gases con el ambiente o entorno externo. El mecanismo que regula el intercambio de gases entre el contenido y el entorno está controlado por la permeabilidad de estos gases a través del material del envase. A su vez, la permeabilidad de los gases a través del material del envase está relacionada con la solubilidad y difusividad de estos gases en dicho material. Los polímeros se utilizan como materiales de envase que permiten un control adecuado de la atmósfera de envasado. La permeabilidad de un gas a través de un material depende de la naturaleza física de ese material: temperatura del material, temperatura de transición vítrea, grado de cristalinidad, tipo y porcentaje de aditivos, etc.

De todo ello, se deduce que el estudio del transporte de gases a través de membranas poliméricas es muy importante para poder diseñar materiales de envase para conservar adecuadamente una gran variedad de productos existentes en el mercado. Por este motivo, el objetivo de este trabajo ha consistido en estudiar las propiedades de transporte de nuevos polímeros. Los polímeros estudiados se pueden agrupar en dos grandes grupos: los polímeros de la familia del poli(etilen tereftalato) o PET y la familia de las poliamidas, dos familias de polímeros con gran interés comercial.

Dentro de la familia del PET se han estudiado los siguientes materiales poliméricos:

- El poli(etilen tereftalato)-*co*-poli(etilen *terc*-butil iosftalato) o PET'BI, un copolímero del PET, y sus respectivos homopolímeros:
  - El PET, como material de referencia; y
  - El poli(etilen 5-*terc*-butil iosftalato) o PE'BI; y
- El poli(etilen isoftalato) o PEI, un isómero constitucional del PET.

Dentro de la familia de las poliamidas, se han estudiado dos ésteres alquílicos del ácido poli( $\gamma$ -glutámico):

- El poli( $\alpha$ -etil  $\gamma$ -glutamato), abreviado como PAAG-2; y
- El poli( $\alpha$ -n-octadecil  $\gamma$ -glutamato), abreviado como PAAG-18.

### I.1 Transporte de gases en membranas poliméricas

El transporte en membranas puede tener lugar por uno o varios mecanismos (convectivo, difusional o migratorio) en función de la sustancia y de la estructura de la membrana. Se habla de *transporte convectivo* cuando hay un flujo global debido a una diferencia de presión; de *transporte difusional* cuando hay un flujo individual de los componentes debido a una diferencia de potencial químico, y de *transporte migratorio* cuando hay un flujo individual de componentes cargados eléctricamente debido a una diferencia de potencial electroquímico. Aunque las tres formas de transporte pueden contribuir al flujo global, generalmente una de ellas predomina sobre las demás.

El transporte a través de membranas poliméricas no porosas y amorfas (objeto de estudio) se describe mediante el mecanismo de solución-difusión, propuesto por Lonsdale, Merten y Riley (1965) (Seader y Henley, 1998). A lo largo de la membrana se establece un perfil de concentraciones entre las fases que actúa como fuerza impulsora en el proceso.

Este mecanismo de transporte consiste en tres etapas en serie: adsorción de las moléculas de penetrante de la fase con mayor concentración en la superficie de la membrana, difusión a través de la membrana y desorción en la fase con menor concentración.

La adsorción del penetrante se describe mediante el coeficiente de solubilidad (S), que correlaciona la presión (p) con la concentración (C):

$$C = S \cdot p \quad \text{Ec. 1.1}$$

Para los casos más simples (concentraciones bajas de gas en la membrana) la adsorción se puede describir por la ley de Henry, siendo el coeficiente de solubilidad igual a la constante de Henry,  $k_D$ .

$$C = k_D \cdot p \quad \text{Ec. 1.2}$$

El transporte por difusión a través de la membrana, representado por el flujo  $J$  en la dirección  $x$ , viene descrito por el coeficiente de difusión,  $D$ , de acuerdo con la primera ley de Fick:

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad \text{Ec. 1.3}$$

La desorción también se describe por la Ecuación 1.1.

Cuando se aplican unas determinadas condiciones ( $p_1, p_2$ ) a ambas caras de una membrana de espesor  $h$ , después de un cierto tiempo se alcanza el estado estacionario. Si se asume que el coeficiente de difusión es independiente de la concentración, mediante la segunda ley de Fick se determina el flujo en el estado estacionario ( $J^s$ ).

$$J^s = -D \cdot S \cdot \frac{p_1 - p_2}{h} \quad \text{Ec. 1.4}$$

Según el mecanismo de solución-difusión el flujo a través de una membrana se caracteriza por el coeficiente de permeabilidad  $P$ .

$$P = D \cdot S \quad \text{Ec. 1.5}$$

Finalmente, introduciendo el coeficiente de permeabilidad en la Ecuación 1.4 se obtiene:

$$J^s = P \cdot \frac{\Delta p}{h} \quad \text{Ec. 1.6}$$

Esta ecuación es aplicable en el estado estacionario para membranas isotrópicas, donde  $S$  y  $D$  no dependan de la concentración. Sin embargo, los penetrantes que presentan mayor solubilidad, como el dióxido de carbono, frecuentemente ofrecen fuertes interacciones entre sí, así como con la matriz polimérica, produciendo fenómenos de plastificación e hinchamiento. Este hecho genera una cierta dependencia de la concentración y el coeficiente de solubilidad. Para estos casos, existe el modelo de adsorción conocido como *Dual Mode Sorption* que corrige la desviación que se observa para la ley de Henry (Mulder, 1991).

Si bien es cierto que se han desarrollado diferentes modelos matemáticos (Stern y Trohalaki, 1990), como el *Dual Mode Sorption*, que permiten modelar de manera satisfactoria los resultados experimentales, los parámetros que utilizan no se refieren directamente a la estructura del polímero. En consecuencia, estos modelos no pueden ser usados para predecir

los coeficientes de transporte a partir de las propiedades fundamentales del sistema gas/polímero por sí sólo. Por el contrario, las simulaciones de dinámica molecular, así como otras nuevas y prometedoras técnicas computacionales, permiten establecer relaciones directas entre la estructura del polímero y los parámetros de transporte. No obstante, éstas aún se encuentran en vías de desarrollo (Hofmann y col., 2000).

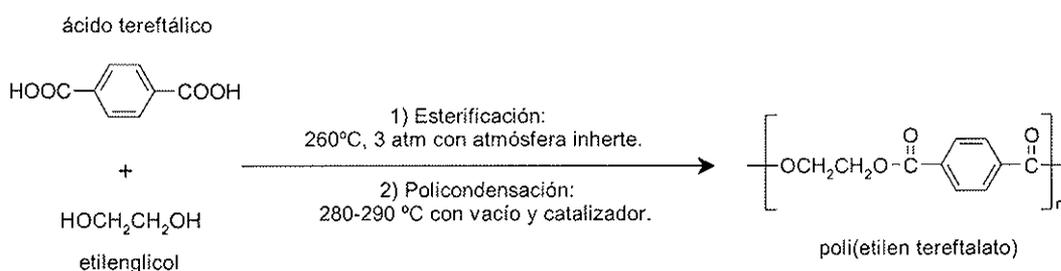
Los principales factores que controlan el transporte de gases a través de membranas poliméricas son: la naturaleza del polímero, la naturaleza del gas y la temperatura, siendo el primero de ellos el factor más predominante.

## I.2 Membranas de poliéster: PET modificado (copolímeros y derivados)

### I.2.1 Poli(etilen tereftalato) (PET) y sus copolímeros

El poli(etilen tereftalato) o PET es un poliéster aromático con un amplio campo de aplicación que incluye fibras, filmes y recipientes para bebidas u otra clase de sustancias. Por su gran y creciente producción mundial así como su bajo coste, el PET se encuentra entre los plásticos técnicos y los *comodities*. Sus propiedades más destacadas son una alta resistencia mecánica, una excelente estabilidad térmica, una muy baja permeabilidad y una apariencia agradable. En su contra, presenta dificultad para la tinción, una baja solubilidad y una gran resistencia a la degradación ambiental.

El PET se obtiene industrialmente a partir del ácido tereftálico purificado (PTA) y el etilenglicol (EG) mediante un proceso en dos etapas (Figura I.1). La relación molar PTA:EG acostumbra a ser de 1: 1.1 a 1.5 y la etapa de policondensación se lleva a cabo con uno o dos catalizadores.



**Figura I.1** Síntesis del poli(etilen tereftalato).

La síntesis del PET también se puede realizar a partir del dimetil tereftalato (DMT) en condiciones similares de operación. Sin embargo, desde que el PTA ha sido asequible a un menor coste, cada vez es menos utilizado, ya que conlleva la circulación de metanol (subproducto de la transesterificación del DMT con EG) y la necesidad de utilizar mayores excesos de EG. Pero por encima de todo, la cantidad de materia prima que hace falta es un 14 % mayor, debido a la diferencia de peso molecular entre el PTA y el DMT (Ullman, 1994). No obstante, uno de los mayores problemas que conlleva el uso del PTA es que éste actúa como catalizador de la reacción de eterificación del EG, lo que conlleva una mayor entrada en la cadena de dietilenglicol (DEG), que altera las propiedades mecánicas y térmicas del polímero final.

La razón de que el PET esté presente en muchas y diversas aplicaciones actuales, es en gran medida fruto de la extensa investigación que se ha llevado a cabo estas últimas décadas, centrada principalmente en la exploración de diferentes modificaciones químicas que mejoren las ya buenas propiedades que presenta este material. Una de las vías con mayor éxito científico e industrial es la síntesis de copolímeros de PET. Ésta se basa en sintetizar polímeros donde se sustituye una proporción de la parte aromática o de la alifática por otro grupo que pueda modificar las propiedades finales. En este sentido, las propiedades térmicas, la cristalización, así como la permeabilidad del PET han sido objeto de numerosos estudios. La temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea del PET se encuentran alrededor de 260 °C y 78 °C, respectivamente. Una  $T_m$  inferior facilitaría y abarataría el procesado, mientras que una  $T_g$  superior permitiría la utilización del PET en aquellas aplicaciones en las que se requieren temperaturas elevadas, como en el envasado en caliente o en recipientes que deban ser sometidos a pasteurización o ser lavados en caliente para su reutilización. La transparencia, una de las grandes ventajas del PET, se ve perjudicada por la acusada tendencia que presenta a cristalizar, restringiendo su uso a la producción de láminas transparentes de escaso grosor. En el mismo sentido, envases menos permeables al oxígeno y al dióxido de carbono potenciarían la aplicación del PET en el envasado de bebidas carbónicas, particularmente de cerveza, así como en el embalaje para la conservación de alimentos.

Actualmente, los copolímeros de PET más extensamente utilizados y de mayor interés industrial, son el poli(etilen tereftalato)-*co*-poli(etilen isoftalato) o PETI y el poli(etilen tereftalato)-*co*-poli(1,4-ciclohexano dimetilen tereftalato) o PECT. El primero se utiliza

extensamente en el embotellamiento de agua y refrescos, con contenidos de entre un 2 y 5 % molar en unidades isoftálicas, mientras que con el segundo se fabrican láminas transparentes de diferentes espesores. En este caso, la composición en 1,4-ciclohexano dimetanol varía en un intervalo mucho mayor, llegando hasta el 38 % molar.

La incorporación de unidades isoftálicas en la cadena del PET disminuye la tendencia del PET a cristalizar, no observándose para composiciones superiores a un 20 % molar. Este cambio en el comportamiento se le atribuye al carácter asimétrico que producen los grupos 1,3- fenileno. Esta asimetría también se manifiesta en las propiedades térmicas, disminución de la temperatura de transición vítrea y de fusión, y en las de transporte, obteniéndose permeabilidades inferiores a las del PET (Polyakova y col., 2001). Con el objetivo de incrementar la  $T_g$  e intentar conservar las demás propiedades se prepararon los copolímeros de PET con unidades 5-*terc*-butil isoftálicas (PET'BI) (Kint y col., 2001) (Figura I.2).

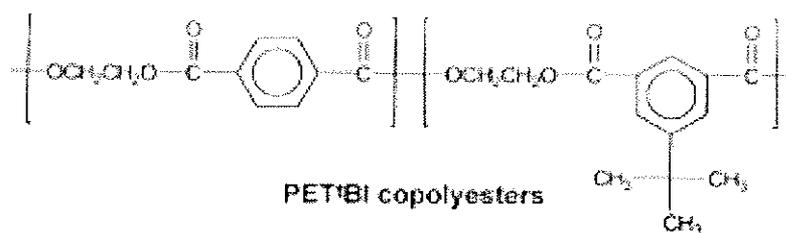


Figura I.3 Poli(etilen isoftalto) y poli(etilen *terc*-butil isoftalato).

La presencia de grupos *terc*-butilo laterales había sido estudiada en copoliésteres, copoliamidas y copoliuretanos, produciéndose en todos ellos un aumento en la  $T_g$ , debido a la restricción del movimiento entre cadenas que produce este grupo voluminoso (Watson y Grifon, 1968). Sin embargo, estos copoliésteres de PET presentan peores propiedades mecánicas (Kint y col., 2002). Posteriormente, se prepararon terpolímeros de PET con unidades isoftálicas y 5-*terc*-butilisoftálicas y se observó que sus propiedades térmicas y parámetros de cristalización se encontraban entre los observados para los copolímeros de referencia PETI y PET'BI (Kint y col., 2003). Sin embargo, hay poca información acerca de los respectivos homopolímeros (Figura I.3), poli(etilen isoftalato) o PEI y poli(etilen 5-*terc*-butil isoftalato) o PE'BI.

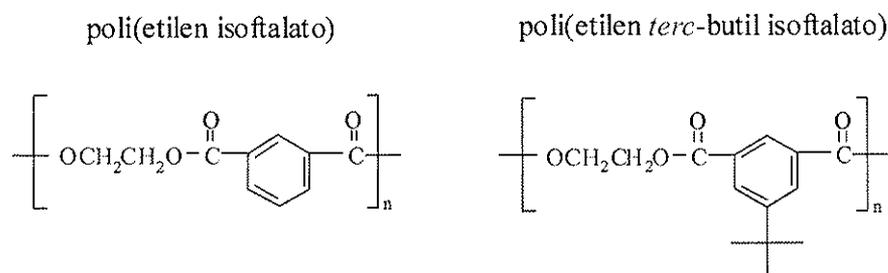


Figura I.3 Poli(etilen isoftalato) y poli(etilen *terc*-butil isoftalato).

### 1.2.2 Poli(etilen isoftalato) (PEI) y poli(etilen 5-*terc*-butil isoftalato) (PE<sup>t</sup>BI)

El poli(etilen isoftalato) es un isómero constitucional del PET, y como ocurre habitualmente en este tipo de compuestos, presenta un comportamiento y unas propiedades muy distintas. La cristalización del PEI fue descrita por Conix y Van Kerpel (1959), postulando una temperatura de fusión de la fase cristalina de 240 °C, análoga a la del PET. Posteriormente, Yamadera y Sonoda (1965) interpretaron dicha temperatura como la producida por una mezcla de polímero y dímeros cíclicos del PEI. Además, describieron la presencia de dimorfismo cristalino: una primera forma se obtendría de películas preparadas por evaporación lenta del disolvente ( $T_m = 140$  °C), y una segunda, sólo estaría presente en especies altamente orientadas ( $T_m = 250$ -275 °C). La estructura cristalina de esta segunda forma fue determinada por Kobayashi y Hachiboshi (1970) y sería muy parecida a la que adopta el PET. Hasta día de hoy no se ha encontrado ningún otro trabajo donde se estudie de manera directa la estructura cristalina de la primera forma, quedando ésta pendiente de determinar.

A mediados de los sesenta, el ácido 5-*terc*-butil isoftálico se hizo condensar con una serie de glicoles, de 2 a 10 carbonos, obteniéndose una serie de, los entonces llamados, “superpoliésteres” que eran cristalinos y capaces de formar fibras (Shlatter y Butler, 1957). Además, para el caso concreto del PE<sup>t</sup>BI, fueron observadas una  $T_g$  y  $T_m$ , de 110 y 85 °C, respectivamente. Las propiedades mecánicas del PE<sup>t</sup>BI fueron estudiadas por Fenoglio y Foster (1990), observando una resistencia al impacto y ductilidad muy inferiores a las que presenta el PET. Concluyendo que tal comportamiento debía ser causado por la influencia del grupo *terc*-butilo sobre la conformación y los movimientos intermoleculares. En este sentido, Kint y col. (2001) postularon la posibilidad de una estructura helicoidal en base a los grandes espaciados observados por rayos-X y la baja densidad que presenta el PE<sup>t</sup>BI cristalino, un 15% inferior a la del PET.

### I.3 Membranas de poliamida: Nylons modificados

Las poliamidas presentan buenas propiedades mecánicas y térmicas, por lo que se utilizan como fibras textiles, fibras de altas prestaciones y como refuerzo en mezclas de polímeros y materiales compuestos. Mediante una adecuada modificación química son susceptibles además, de transformarse en materiales biodegradables o biocompatibles con aplicaciones cada vez más interesantes.

La capacidad del grupo amida para formar puentes de hidrógeno, confiere a estos polímeros unas propiedades notables tales como elevada resistencia a la tracción, alto módulo elástico a deformaciones pequeñas, recuperabilidad elástica a deformaciones elevadas y una elevada resistencia a la fatiga. No obstante, la estructura y propiedades de estos materiales está condicionada por la densidad de grupos amida presentes en la cadena principal así como por el número y paridad de grupos metileno. El número de grupos amida existentes determina el carácter hidrófilo de las poliamidas.

Los nylons son poliamidas alifáticas y fueron las primeras fibras sintéticas comerciales, descubiertas por Carothers (Hermes, 1996). Existen tres grupos principales de nylons. El primero lo forman los nylons  $n$ , donde  $n$  es el número de átomos de carbono de la cadena principal en la unidad repetitiva. Estos nylons se obtienen a partir de la condensación de  $\omega$ -aminoácidos.

La condensación de dos aminoácidos diferentes da lugar a la formación del segundo tipo de nylons, los  $m/n$ , donde  $m$  y  $n$  hacen referencia al número de carbonos de los diferentes monómeros.

El tercer grupo incluye los nylons  $n,m$  que se obtienen por condensación de diaminas y diácidos de  $n$  y  $m$  átomos de carbono respectivamente.

Los polipéptidos se pueden considerar derivados de los nylons tipo  $n$  y se clasifican en poli( $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$ -péptido)s, dependiendo de si el número de átomos de carbono que separa los grupos amida sea uno, dos o tres, respectivamente. Así pues, los poli( $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$ -péptido)s pueden considerarse como derivados del nylon 2, nylon 3 o nylon 4, respectivamente, con un grupo lateral de constitución variable unido, respectivamente, al carbono  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$  de la unidad repetitiva.

La estructura química general de estas familias de polipéptidos y la de los nylons de los que se pueden considerar derivados, se muestra en la Figura I.4. Los grupos laterales COOR favorecen la formación de estructuras helicoidales (Fraser y McRae, 1973), por lo que se suelen introducir con objeto de imitar en lo posible la estructura de los poli( $\alpha$ -péptido)s, de gran interés dada su trascendencia biológica. Se puede observar en la Figura I.4 que la nomenclatura  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  utilizada se refiere a la posición que tienen los grupos COOR respecto al grupo NH. Así pues, no se ha utilizado la nomenclatura propia de los nylons n en la que  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  describen la posición que tiene el grupo lateral respecto al carbonilo.

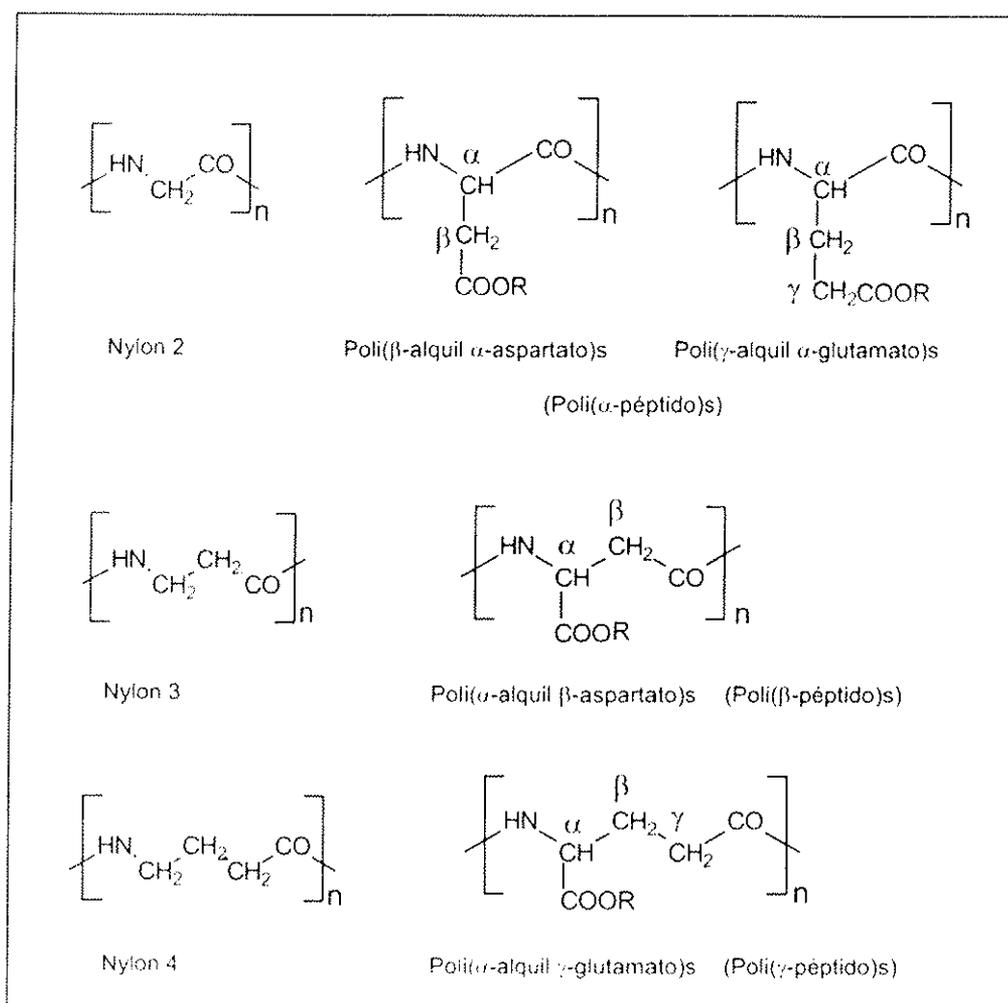


Figura I.4 Estructura de algunos nylons y polipéptidos.

La familia de nylons modificados estudiada en este trabajo es la de los poli( $\gamma$ -glutamato)s (poli( $\gamma$ -péptido)s, derivados del nylon 4). En particular, se han estudiado el poli( $\alpha$ -etil  $\gamma$ -

glutamato) y el poli( $\alpha$ -octadecil  $\gamma$ -glutamato). Para denominar estos poli( $\alpha$ - $n$ -alquil  $\gamma$ -glutamato)s se han utilizado las siglas PAAG- $n$ , donde  $n$  indica el número de átomos de carbono de la cadena lateral lineal. Así pues, el poli( $\alpha$ -etil  $\gamma$ -glutamato) se denomina PAAG-2 y el poli( $\alpha$ -octadecil  $\gamma$ -glutamato) PAAG-18.

### 1.3.1 Poli( $\gamma$ -glutamato)s

Los poli( $\gamma$ -glutamato)s son ésteres alquílicos del ácido poli( $\gamma$ -glutámico) (PGGA), un poli( $\gamma$ -péptido) que presenta un grupo carboxilo en el carbono  $\alpha$  de la cadena principal. En la Figura 1.5 se muestra su estructura química.

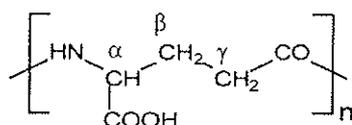


Figura 1.5 Ácido poli( $\gamma$ -glutámico)

El PGGA, que también puede considerarse un nylon 4 modificado, presenta importantes ventajas sobre las poliamidas convencionales: puede obtenerse mediante biosíntesis y es biodegradable, de ahí el interés suscitado por este polímero en los últimos años. Sin embargo, su baja solubilidad o la dificultad para formar fibras o películas ha impulsado la exploración de derivados en los que se mejoren estas propiedades. Un procedimiento relativamente sencillo para modificar las propiedades del poliacido es la esterificación.

Los ésteres del PGGA se pueden obtener por esterificación directa, o por transesterificación de un poliglutamato de partida. En la esterificación directa se disuelve el PGGA en un disolvente tal como el dimetilsulfóxido (DMSO), el N-metilpirrolidona (NMP) o el dimetilformamida (DMF) y se añade bicarbonato de sodio en exceso. De este modo, el poliacido se convierte en su sal sódica. Después se añade un haluro de alquilo y tiene lugar la esterificación por sustitución nucleofílica. Como consecuencia de esta reacción se produce CO<sub>2</sub>, el haluro de sodio correspondiente y agua (Figura 1.6). El empleo de diferentes condiciones de reacción (disolvente, base, tiempo y temperatura) permite obtener una amplia diversidad de ésteres con conversiones y rendimientos aceptables (Morillo, 2002). Mediante la apropiada selección del grupo alquilo se pueden cambiar las características del producto final y obtener materiales a medida.



Figura 1.6 Esquema general de obtención de ésteres del ácido poli( $\gamma$ -glutámico).

Otro método de obtención de los ésteres del PGGA consiste en la transesterificación de un poliglutamato de partida. Este método consta de dos etapas: primero se esterifica el PGGA para obtener, por ejemplo, el poli( $\alpha$ -etil  $\gamma$ -glutamato) (PAAG-2) y a continuación este compuesto se transesterifica con el alcohol alifático o aromático que se desee en presencia de Ti(OBu)<sub>4</sub>.

Según el PGGA de partida se pueden obtener poliglutamatos de diferente composición enantiomérica, dando lugar a los enantiómeros D y a los DL.

Estructuralmente, los poli( $\gamma$ -glutamato)s son polímeros tipo peine, es decir, polímeros que contienen cadenas laterales largas unidas a la cadena principal, siendo la longitud de las cadenas laterales igual o superior a la sección transversal de la cadena principal. Este tipo de polímeros en el estado sólido tienden a un empaquetamiento bifásico, de forma que las cadenas laterales y la cadena principal cristalizan por separado, presentando dos estructuraciones diferenciadas. Este empaquetamiento bifásico les confiere propiedades térmicas muy particulares que se manifiestan en forma de transiciones de fase.

#### I.4 Objetivos

Con la finalidad de aumentar la eficiencia de los procesos, su economía y también en la selección de los materiales es muy importante el estudio de la relación entre las propiedades de transporte y la estructura molecular de los polímeros. Esto es lo que se pretende en el presente trabajo.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar las propiedades de transporte de nuevos polímeros, y asimismo estudiar la influencia de diferentes parámetros sobre dichas propiedades. Los polímeros estudiados se pueden clasificar en dos grandes familias: los poliésteres y las poliamidas. En particular, se han investigado derivados del PET y derivados del nylon 4 que pertenecen, respectivamente, a las dos familias mencionadas anteriormente.

De acuerdo con este objetivo principal, a continuación se enumeran los objetivos específicos propuestos para este estudio:

1. Caracterizar nuevos copolímeros de PET, los copoliésteres poli(etilen tereftalato)-*co*-poli(etilen *terc*-butil isoftalato) (PET'BI) con una relación entre unidades etilen tereftálicas y etilen *terc*-butil isoftálicas de 90/10, 80/20 y 60/40, y evaluar cómo varían las propiedades del PET al introducir e ir aumentando progresivamente la proporción de unidades *terc*-butil isoftálicas en la cadena.
2. Preparar homopolímeros de PEI y PE'BI de tamaño molecular elevado y con contenidos bajos en dietilenglicol que posibiliten el estudio comparativo del comportamiento estructural y de sus propiedades, entre ellos mismos y con referencia al PET.
3. Caracterizar los ésteres del ácido poli( $\gamma$ -glutámico) de biosíntesis: PAAG-2 y PAAG-18.
4. Obtener membranas de los distintos polímeros citados, estudiar sus propiedades de transporte de gases, y evaluar la influencia de distintos parámetros: la naturaleza del polímero, la naturaleza del gas, la temperatura y la presión en la cámara de alta presión.
5. Puesta a punto del dispositivo experimental utilizado para el análisis de las propiedades de transporte de gases para trabajar a temperaturas superiores a la temperatura ambiente.



## II. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta apartado se describen los materiales y métodos utilizados en este trabajo, así como las condiciones y equipos que se han empleado.

### II.1 Reactivos, productos y disolventes

En la preparación de los polímeros derivados del PET, los reactivos etilenglicol (EG; > 99%), ácido 5-*terc*-butil isoftálico (BIA; 98%), dimetil isoftalato (DMI; 99%), dimetil tereftalato (DMT; 99%) y el óxido de dibutil estaño (IV) fueron obtenidos de Aldrich Chemical Company, Inc. El catalizador tetrabutiltitanato (TBT) fue obtenido de Merk-Schuchardt.

Para preparar los derivados del nylon 4, el ácido poli( $\gamma$ -glutámico) (PGGA) fue cedido por H. Kubota (Meiji Co.) y tiene las siguientes características: un peso molecular promedio en peso,  $M_w$ , de 394000, un peso molecular promedio en número,  $M_n$ , de 148000, y una polidispersidad de 2,6. Su viscosidad intrínseca es  $3,5 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$  en agua a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1,8 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$  en dimetil sulfóxido (DMSO) a la misma temperatura. Su composición enantiomérica D:L es cercana a la racémica, 59:41. Los demás reactivos utilizados fueron de grado analítico superior.

Todos los productos químicos se utilizaron tal y como se recibieron sin posterior purificación. Los disolventes utilizados para la purificación y caracterización de los polímeros, como por ejemplo, ácido trifluoroacético, cloroformo, éter dietílico, ácido dicloroacético, ortoclorobenceno y metanol, eran todos productos técnicos de alta pureza, usados tal y como se recibieron.

Los gases utilizados en los ensayos de permeabilidad,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$ , fueron obtenidos de Praxair y Air Liquide con una pureza mínima del 99,5 %.

### II.2 Síntesis

#### II.2.1 Síntesis de los poliésteres PEI, PE<sup>t</sup>BI y PET<sup>t</sup>BI

La síntesis de los diferentes polímeros se llevó a cabo en un balón de tres bocas de 100 mL, equipado con un agitador mecánico, una entrada de nitrógeno y un condensador, conectado a

una bomba de vacío (Figura II.1). En todos los casos, la síntesis se realizó mediante un proceso en dos etapas: una primera etapa de esterificación o transesterificación, según sea el polímero que se esté sintetizando, seguida de una etapa de policondensación.

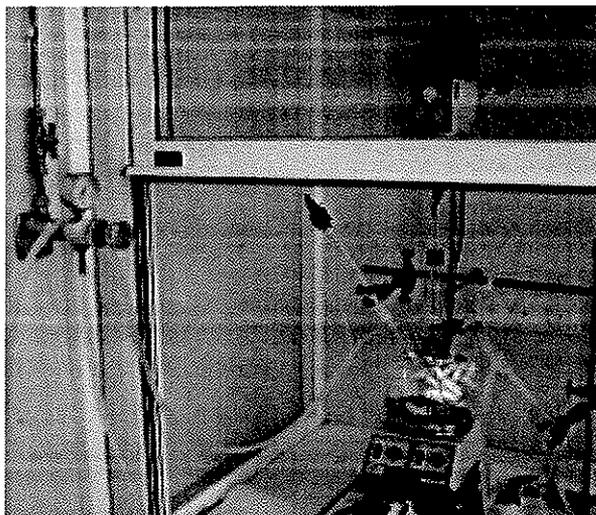


Figura II.1 Dispositivo experimental empleado para las reacciones de síntesis.

Para la síntesis del poli(etilen isoftalato) (PEI) se introdujeron en el reactor 20.00 g (0.103 mol) de dimetil isoftalato (DMI) y 14.06 g (0.227 mol) de etilenglicol (EG) en una relación molar 1:2,2. La primera etapa, la transesterificación, se llevó a cabo durante 5 horas a 185 °C bajo una ligera corriente de nitrógeno utilizando 0.6 mmoles de catalizador tetrabutiltitanato (TBT) por mol de DMI. Durante esta primera etapa, se genera el bis(2-hidroxiethyl) isoftalato (BHEI) y se produce metanol, que es arrastrado por la corriente de nitrógeno. La policondensación se llevó a cabo a mayor temperatura y en condiciones de vacío. En unos 20 minutos se aumentó la temperatura hasta 260 °C y se redujo la presión a 0.5 – 1 mbar. La policondensación se mantuvo isoterma hasta obtenerse un líquido de viscosidad alta al cabo de 120 minutos, que se dejó enfriar hasta temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno. Para purificar el polímero se disolvió en cloroformo y se precipitó añadiendo éter dietílico sobre la disolución polimérica a temperatura ambiente. El polímero fue recuperado por filtración. El filtrado se lavó con abundante éter dietílico y se secó en un desecador a 60 °C durante 24 horas antes de ser caracterizado. Este método de purificación y recuperación del polímero fue utilizado para los demás poliésteres sintetizados, cuya síntesis se describe a continuación.

La síntesis del poli(etilen *terc*-butil isoftalato) (PE'BI) se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento y método de purificación. Se partió del ácido 5-*terc*-butil isoftálico ('BIA) en una relación molar 1:5 respecto al etilenglicol. La primera etapa, la esterificación, se llevó a cabo en ausencia de catalizador durante 3 horas a 190 °C, seguida de un periodo de 2 horas a 220 °C. La policondensación se llevó a cabo a una presión de 0,5 - 1 mbar. Se añadieron 0.6 mmoles de catalizador (TBT) por mol de 'BIA y se fijó la temperatura a 220 °C durante 30 minutos. Posteriormente se subió hasta 250 °C y se mantuvo isoterma durante 90 minutos.

Para la síntesis de los diferentes copoliésteres poli(etilen tereftalato)-*co*-poli(etilen *terc*-butil isoftalato) (PET<sub>x</sub>'BI<sub>y</sub>, siendo *x* el contenido de etilen tereftalato e *y* el contenido de 5-*terc*-butil isoftalato) se partió de una mezcla de DMT y 'BIA en la proporción adecuada, dependiendo del copolímero deseado, y EG con una relación molar de 1:5, tomando como unidad la suma de moles de DMT y 'BIA. La primera etapa de transesterificación se llevó a cabo a 190 °C durante 3 horas, seguidas de un periodo de 2 horas a 220 °C, en atmósfera de N<sub>2</sub> y con exceso de EG para eliminar completamente el 'BIA. El catalizador utilizado fue el TBT. Se añadieron 0,6 mmol por mol de monómero, después de que la mezcla de monómeros estuviese completamente homogeneizada. Durante esta primera etapa se generan como productos el bis(2-hidroxiethyl) tereftalato (BHET), el bis(2-hidroxiethyl) 5-*terc*-butil isoftalato (BHE'BI) y el metanol, que es arrastrado por la corriente de nitrógeno. La policondensación se llevó a cabo durante 40 min a 220 °C con un vacío de 10-20 mbar, subiendo después en 20 min la temperatura a 270 °C y bajando la presión hasta 0,5 - 1 mbar, para poder eliminar todo el exceso de EG. Después, se dejó proseguir isotérmicamente a 270 °C la polimerización hasta que se obtuvo un líquido de viscosidad elevada (30-80 min). La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, y se recuperó la presión atmosférica haciendo circular nitrógeno, evitando así la degradación. Para purificar el polímero se disolvió en cloroformo/ácido trifluoroacético (TFA) 8/1 (v/v) y se precipitó añadiendo éter dietílico frío sobre la disolución polimérica. El polímero fue recuperado por filtración. El filtrado se lavó con metanol frío y éter dietílico y se secó en un desecador a 60 °C durante 24 horas antes de ser caracterizado. Este procedimiento fue el que se siguió para sintetizar los distintos copoliésteres estudiados: PET<sub>90</sub>'BI<sub>10</sub>, PET<sub>80</sub>'BI<sub>20</sub> y PET<sub>60</sub>'BI<sub>40</sub>.

### II.2.2 Síntesis de los poliglutamatos PAAG-2 y PAAG-18

El PAAG-2 se obtuvo por esterificación directa del ácido poli( $\gamma$ -glutámico) (PGGA) con bromuro de etilo ( $C_2H_5Br$ ) en N-metil-pirrolidona (NMP), según el método propuesto por Kubota y col.(1993, 1995) (Figura I.5 con  $R = CH_2CH_3$ ). El procedimiento experimental se detalla a continuación.

Se suspendieron 2 g de PGGA en 200 ml de NMP en un recipiente provisto de agitación magnética y se mantuvieron a 80 °C hasta completa disolución. Se bajó la temperatura del baño hasta 60 °C, se adicionaron 5,25 g de  $NaHCO_3$ , se tapó el recipiente con un septum y se dejó durante media hora. Pasado este tiempo se adicionó lentamente a través del septum el bromuro de etilo (6 mL, 80 mmol) con ayuda de una jeringa. Se colocó una salida externa para eliminar el  $CO_2$  que se iba formando. Se siguió el curso de la reacción mediante RMN de  $^1H$  (en DMSO). La reacción se dio por terminada cuando desapareció la señal a 8,08 ppm correspondiente al NH del poliácido. El tiempo de reacción osciló entre 19 y 34 horas.

La reacción se paró enfriando la mezcla a temperatura ambiente, el NaBr precipitado se eliminó por decantación. El polímero se precipitó del medio de reacción, adicionándolo lentamente sobre 1,5 L de agua fría acidulada con HCl (pH entre 1,5 y 2). Se filtró y se lavó diversas veces con agua fría, MeOH y finalmente con éter hasta que quedó pulverulento. El polímero así obtenido se secó al vacío a 50 °C.

El PAAG-18 se preparó mediante un proceso en dos etapas. En el primer paso, el PGGA se esterificó con bromuro de etilo en presencia de un exceso de  $NaHCO_3$ , según el procedimiento que se acaba de describir. A continuación el grupo etilo se reemplazó por una cadena alquílica de 18 átomos de carbono, utilizando el alcohol lineal correspondiente, el 1-octadecanol ( $n = 18$ ), y en presencia de tetrabutóxido de titanio ( $Ti(OBu)_4$ ) (Figura II.2).

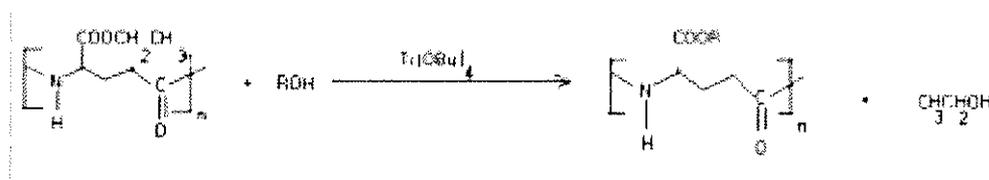


Figura II.2 Procedimiento general de transesterificación del PAAG-2

La transesterificación se llevó a cabo bajo corriente de  $N_2$  para desplazar el aire y favorecer la eliminación del etanol formado en el transcurso de la reacción. El reactor utilizado fue un balón de dos bocas, donde se introdujo el alcohol en exceso, en una relación molar respecto al polímero de 25:1. Luego, se colocó el reactor en el baño termostatzado a 190 °C. Cuando el alcohol estuvo fundido, se disolvió el poli( $\alpha$ -etil  $\gamma$ -glutamato) en él y se añadió el  $Ti(OBu)_4$ . A medida que avanzaba el proceso, el polímero se iba disolviendo en el alcohol, quedando al final una disolución viscosa y transparente. La reacción se siguió mediante RMN y se dejó proseguir hasta que la conversión fue total. El tiempo de reacción fue de 6 horas. Entonces se retiró el reactor del baño térmico y se traspasó su contenido a un erlenmeyer donde se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se trató con EtOH caliente, se dejó enfriar lentamente durante 15 minutos y el precipitado que quedó en el fondo se separó por decantación. El proceso se repitió dos veces. El precipitado obtenido se redisolvió en cloroformo/ácido trifluoroacético, se filtró y se reprecipitó con MeOH. Finalmente se filtró de nuevo, se secó y se almacenó a vacío.

### II.3 Técnicas de caracterización químico-física de los polímeros

#### II.3.1 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de  $^1H$  y de  $^{13}C$  se realizaron en un espectrómetro Bruker AMX-300 operando a 300,1 MHz y 75,5 MHz, respectivamente. Se utilizó tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los espectros se obtuvieron a partir de disoluciones de los polímeros en una mezcla de cloroformo deuterado ( $CDCl_3$ ) y ácido trifluoroacético (TFA) (8/1 v/v) a una concentración aproximada entre 2 y 10  $mg \cdot mL^{-1}$  para el protón y entre 25 y 50  $mg \cdot mL^{-1}$  para el carbono.

Los espectros de  $^{13}C$  en estado sólido se registraron mediante la técnica de CP-MAS en el mismo espectrómetro Bruker AMX-300 equipado con un accesorio de CP-MAS y una unidad de temperatura variable. Los espectros se obtuvieron a 25 °C y se registraron a 74,13 MHz. Se emplearon muestras de entre 50 y 200 mg, algunas de las cuales se tuvieron que diluir con KBr, giradas a una velocidad de 4 kHz en un rotor cilíndrico cerámico. Todos los espectros fueron adquiridos con un tiempo de contacto de 2 ms, un tiempo de espera entre pulsos de 3 s y se acumularon entre 256 y 1024 adquisiciones. La anchura espectral fue de 32 kHz y el

número de puntos de 6K. Los desplazamientos químicos fueron calibrados externamente en función del pico que aparece a campo más alto del adamantano (29,5 ppm relativo al TMS).

### *II.3.2 Viscosimetría y cromatografía de permeabilidad en gel*

En este trabajo se utilizaron las técnicas de viscosimetría y de cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) para determinar los tamaños moleculares de los polímeros.

Las mediciones de viscosidad se realizaron en viscosímetros Ubbelohde CUSMU 50, 100 y 150, termostatizados a  $25 \pm 0,1$  °C. Se utilizó ácido dicloroacético como disolvente.

Las cromatografías de permeabilidad en gel descritas en este trabajo para los poliésteres se realizaron con un cromatógrafo WATERS equipado con dos columnas STYRAGEL (7,8 x 300 mm) de tamaño de poro de  $10^4$  y  $10^3$  Å de poliestireno-divinilbenceno termostatizadas a 35 °C, utilizando un detector de índice de refracción y un flujo de  $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Se usó como eluyente una mezcla de *o*-clorofenol/cloroformo (1/9 v/v) para las muestras de PEI y los copoliésteres  $\text{PET}_x'\text{BI}_y$ , y tetrahidrofurano (THF) para las muestras de PE'BI, inyectándose 0,01 mL por muestra con una concentración de  $1,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . El registro se recogió digitalmente y se trató con el programa MÁXIMA 820 (WATERS), utilizando estándares para los cálculos de poliestireno para el PEI y los copolímeros  $\text{PET}_x'\text{BI}_y$ , y de polimetacrilato de metilo para el PE'BI.

Para los poli( $\gamma$ -glutamatos) se utilizó un sistema cromatográfico WATERS que constaba de una bomba WATERS 510, una precolumna WATERS SHODEX K800P y tres columnas lineales en serie de Polymer Laboratories: una columna SHODEX K80M ( $2\cdot 10^3 - 4\cdot 10^6$ , 47300 platos teóricos/m), una columna PLGEL 5 $\mu$  MIXED-D ( $2\cdot 10^2 - 4\cdot 10^5$ , 70800 platos teóricos/m), y una columna PLGEL 3 $\mu$  MIXED-E ( $10^2 - 3\cdot 10^4$ , 97200 platos teóricos/m). Las columnas estaban conectadas a un detector de dispersión de luz miniDAWN con fotómetro láser (Wyatt Technology Corporation) y un detector de índice de refracción Shimadzu RID-6A. El tratamiento matemático de los datos se realizó con el programa ASTRETTE versión 1.2 de Wyatt Technology. Como patrón interno se utilizó *o*-diclorobenceno al 90–95%. El disolvente de trabajo fue THF MALLINCRODT ChronAR HPLC previamente desgasificado con Helio que fue bombeado a un flujo de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Se inyectó del orden de  $2,5\cdot 10^{-4}$  g de muestra mediante un *loop* de 100  $\mu\text{L}$ . Antes de preparar las muestras, se prefiltraron los

polímeros a través de un filtro de tamaño de poro 0,22  $\mu\text{m}$ . Antes de la inyección las muestras preparadas se filtraron a través de un filtro MILLEX-FG (Millipore) de tamaño de poro 0,20  $\mu\text{m}$ .

### *II.3.3 Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría*

Los termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevaron a cabo en un calorímetro Perkin-Elmer Pyris1. El equipo fue calibrado utilizando indio como patrón. En el tratamiento térmico se utilizaron muestras en forma de polvo y películas obtenidas por evaporación de una disolución de polímero. La cantidad depositada en la cápsula de aluminio varió entre 3 y 5 mg. Los poliésteres fueron sometidos a un tratamiento térmico en el que se realizaron, bajo corriente de nitrógeno, dos calentamientos y un enfriamiento tras el primer calentamiento a una velocidad de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . En los poli( $\gamma$ -glutamatos) la velocidad de barrido de temperatura fue de 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Para el análisis termogravimétrico se utilizó una termobalanza Perkin Elmer modelo TGA-6 capaz de trabajar desde temperatura ambiente hasta 1000  $^{\circ}\text{C}$ . La velocidad de calentamiento puede ser variada desde 0,1 a 100  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  y la microbalanza con la cual está equipada el sistema, posee una precisión de  $5\cdot 10^{-3}$  mg para pesos de muestra de 1 a 20 mg. Las medidas fueron realizadas para los poliésteres en un intervalo de temperaturas entre 30 y 600  $^{\circ}\text{C}$ , se utilizaron muestras de 10 a 15 mg y una velocidad de calefacción de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  bajo corriente de nitrógeno de 20  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para los poli( $\gamma$ -glutamatos), se emplearon cantidades de muestra de 5 a 6 mg y se aplicó una velocidad de calefacción de 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  bajo corriente de nitrógeno con un flujo de 200  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### *II.3.4 Difracción de rayos X*

Los diagramas de difracción de rayos X se obtuvieron en una cámara Statton Pinhole modificada (W.H. Warhus, Willmington, Delaware, USA) con registro fotográfico sobre film plano y monocromador de grafito que selecciona la radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Para el registro fotográfico de los diagramas de difracción de rayos-X se utilizó film Kodak DEF-5.

## II.4 Ensayos de permeabilidad de gases

### II.4.1 Preparación de membranas

En este trabajo se emplearon dos técnicas distintas para preparar las membranas para el estudio de las propiedades de transporte de gases de los distintos polímeros: por prensado en caliente del polímero y por evaporación de una disolución del mismo. Por prensado se obtuvieron los filmes de PET y sus copolímeros, mientras que por evaporación se obtuvieron los filmes de los homopolímeros PEI y PE'BI, y de los poli( $\gamma$ -glutamatos). En todos los casos, la membrana obtenida fue de polímero amorfo, requisito necesario a fines comparativos.

#### *Preparación por prensado en caliente*

Se utilizó la prensa Graseby Specac (Figura II.3), formada por una prensa hidráulica con un lector analógico, dos planchas calentadoras de sección circular capaces de alcanzar hasta 300 °C de temperatura con un controlador automático de temperatura, y dos placas-prensa de acero también de sección circular y superficie 95 cm<sup>2</sup>.

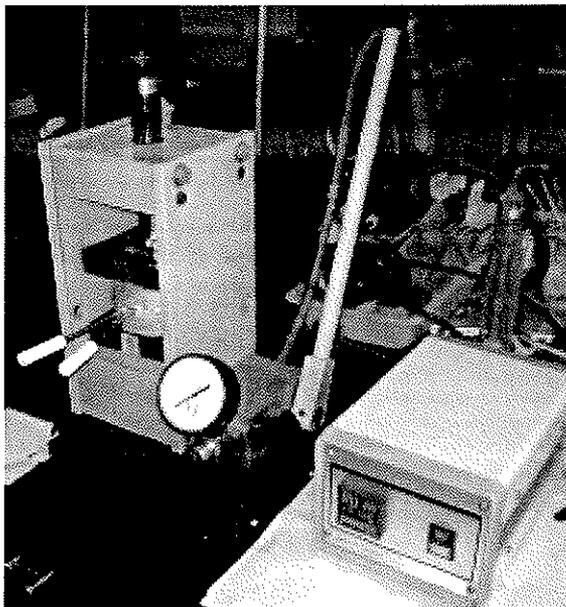
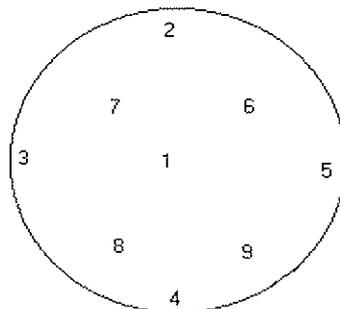


Figura II.3 Dispositivo empleado en la preparación de membranas por prensado en caliente.

Se pesó una cantidad de muestra, comprendida entre 130 y 150 mg, dependiendo del grosor deseado, y se colocó entre dos láminas de teflón (limpiadas previamente con etanol). El conjunto formado se introdujo entre las placas-prensa, que previamente se habían forrado con

papel de aluminio. Las placas-prensa, con el conjunto en su interior, se introdujeron en la prensa donde se mantuvo a una temperatura de 20 °C por encima de la  $T_m$  del polímero durante 5 min. Sobre el fundido se aplicaron presiones que fueron en aumento, 12, 25 y 38  $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  durante 1 min cada una, relajando el sistema entre la aplicación de las diferentes presiones. A continuación se enfriaron las películas en agua a 0 °C. Cada membrana antes de ser ensayada se secó a temperatura ambiente en un desecador a vacío durante 48 h.

El espesor de las membranas se determinó, tras ser ensayadas, mediante el cálculo del promedio aritmético de un gran número de medidas realizadas con un micrómetro por toda la superficie de la membrana. En la Figura II.4 se muestra la distribución de los puntos en los que se realizaron las medidas del espesor, por triplicado. El aparato utilizado fue un medidor magnético-inductivo NEURTEK, tipo Uno-Check Fe, con un rango de medida que va de 0 a 2000  $\mu\text{m}$  y una precisión en el intervalo de 0 a 250  $\mu\text{m}$  (intervalo que engloba todas las membranas utilizadas en el presente trabajo) de  $\pm 1 \mu\text{m}$ . Se prepararon membranas con espesores entre 40 y 80  $\mu\text{m}$ , y 3,4 cm de diámetro.



**Figura II.4** Distribución de los puntos de medida del espesor en la membrana.

#### *Preparación por evaporación del disolvente*

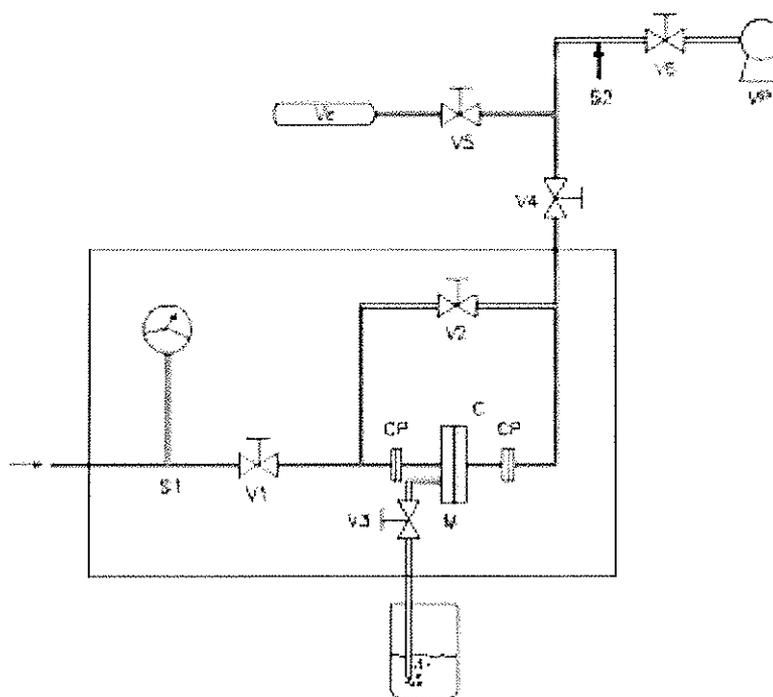
Esta técnica consiste en disolver el polímero a estudiar y evaporar posteriormente el disolvente. Los polímeros cuyas membranas se prepararon según esta metodología se disolvieron en cloroformo, con concentraciones comprendidas entre el 2,5 y el 10% en peso, dependiendo del grosor de film deseado. Es importante destacar que es conveniente trabajar con disoluciones lo más concentradas posibles para conseguir que la evaporación sea rápida y evitar la formación de fase cristalina. Una vez el polímero está disuelto, se vierte la disolución, a través de una tela filtrante, en una cápsula Petri de 5 cm de diámetro previamente tratada con clorotrimetilsilano, que forma una película que evita que el film se

adhiera a la cápsula, y se deja tapada sobre una superficie horizontal. Para el PEI fue necesario, en algunos casos, utilizar una lámpara de infrarrojos para acelerar la evaporación y evitar la formación de fase cristalina. Cada membrana antes de ser ensayada se secó a 30 °C en un desecador durante 48 horas.

El espesor de la membrana se determinó siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente. Se prepararon membranas de 3,4 cm de diámetro y espesores comprendidos entre 20 y 40  $\mu\text{m}$  para los poliésteres y entre 20 y 220  $\mu\text{m}$  para los poly( $\gamma$ -glutamatos).

#### II.4.2 Permeómetro

En la Figura II.5 se muestra el esquema del permeómetro utilizado para la determinación experimental de los coeficientes de permeabilidad y difusividad. Este equipo ha sido diseñado por el propio grupo de investigación.



**Figura II.5** Esquema del permeómetro empleado en el estudio de permeabilidad.  
S: sensor de presión; V: válvula; CP: pre-celda; C: celda; M: membrana;  
Vc: volumen calibrado; VP: bomba de vacío

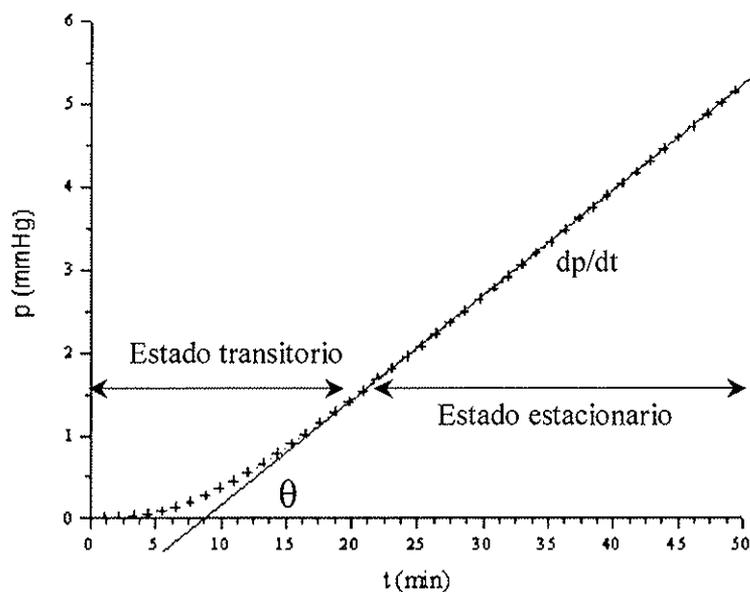
Consiste básicamente en una celda de acero con dos cámaras, separadas por la membrana a ensayar, que se introduce dentro de un baño termostático. El volumen del sistema está

dividido en dos, la zona de alta presión y la zona de baja presión, separadas por la membrana y la válvula de *by-pass* (V2).

El sistema de vacío, con el que se consiguen presiones de  $1 \cdot 10^{-5}$  mmHg al cabo de 20 horas, consiste de: una bomba de dos etapas y paletas rotatorias BOC Edwards RV y una bomba turbomolecular de flujo axial y múltiples etapas BOC Edwards EXT 70. La presión aguas abajo se monitoriza mediante un transductor de presión conectado a un capacitador. El volumen donde se registra el aumento de presión con el tiempo es de  $20 \text{ cm}^3$ , determinado a partir de un volumen conocido ( $V_c$ ).

#### II.4.3 Determinación de difusividades y permeabilidades

Los coeficientes de transporte se obtienen por el método del *time lag*. Este método consiste en aplicar, a una determinada temperatura, una presión conocida y constante en la cámara situada aguas arriba de la membrana, y registrar como evoluciona con el tiempo la presión del gas que se halla en la parte del dispositivo aguas abajo (de volumen conocido). La Figura II.6 muestra la curva típica que se obtiene con este tipo de ensayo.



**Figura II.6** Respuesta típica del ensayo del *time lag*. El parámetro  $\theta$  se conoce como el tiempo de retardo o *time lag*.

Antes de realizar el ensayo del *time lag* es necesario desgasar previamente el sistema, es decir, hacer el vacío en todo el sistema, a ambos lados de la membrana, durante un determinado período de tiempo (mínimo 16 horas).

El coeficiente de permeabilidad  $P$  se determina a partir de la pendiente de la curva una vez alcanzado el estado estacionario (Figura II.6) aplicando la ecuación 2.1, que se deduce a partir de la Ec. 1.6, aplicando la ley de los gases ideales:

$$P = \frac{T_{CN}}{p_{CN}} \cdot \frac{V \cdot h}{A \cdot T \cdot p_1} \cdot \frac{dp(t)}{dt} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde  $T_{CN}$  y  $p_{CN}$  son la temperatura y la presión en condiciones normales (1 atm i 0 °C),  $V$  el volumen donde aumenta la presión (20 cm<sup>3</sup>),  $h$  el espesor de la membrana,  $A$  la sección de la membrana en contacto con el gas (9 cm<sup>2</sup>),  $T$  la temperatura de trabajo,  $p_1$  la presión aguas arriba y  $dp(t)/dt$  la variación de la presión con el tiempo aguas abajo.

El coeficiente de difusividad  $D$  se obtiene a partir del *time lag* ( $\theta$ ), que es el valor de la abscisa en el origen de la recta que determina el estado estacionario (Ec. 2.2).

$$D = \frac{h^2}{6 \cdot \theta} \quad \text{Ec. 2.2}$$

El coeficiente de solubilidad  $S$  es el cociente entre  $P$  y  $D$ , por tanto, es un parámetro calculado. Las unidades en las que se expresan estos coeficientes de transporte son:

Coeficiente de permeabilidad:	[cm <sup>3</sup> (C.N)·cm·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]
Coeficiente de difusividad:	[cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
Coeficiente de solubilidad:	[cm <sup>3</sup> (C.N)·cm <sup>-3</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]

Los ensayos de permeabilidad se realizaron con los gases más significativos: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Las condiciones experimentales en las que se realizaron estos ensayos para los distintos polímeros se detallan en la Tabla II.1.

**Tabla II.1** Condiciones experimentales en las que se realizaron los ensayos de permeabilidad.

Polímero	T [°C]	p [atm]		
		N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
PET y copolímeros	25	10,5	7,5	5
PEI y PE'BI	25	1	1	1
PAAG-2 y PAAG-18	25 - 80	1	1	1

En el Anexo se presenta el protocolo de trabajo para la determinación experimental de las propiedades de transporte mediante el permeómetro descrito en la Sección anterior.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### III.1 Poliésteres

En el presente trabajo se han sintetizado y caracterizado los homopolímeros PEI y PE'BI. También se han caracterizado las propiedades de transporte de los copoliésteres de fórmula PET-co-PE'BI, poli(etilen tereftalato)-co-poli(etilen *terc*-butil isoftalato), con una proporción entre unidades etilen tereftálicas y butilen *terc*-butil isoftálicas de 90/10, 80/20 y 60/40.

##### III.1.1 Síntesis y caracterización

Para la síntesis de los polímeros se han aplicado los métodos de policondensación en masa y para la caracterización se han utilizado las técnicas de viscosimetría capilar, GPC y espectroscopia de RMN, descritas en el apartado de *Materiales y métodos*.

##### 1. Síntesis de los polímeros PEI y PE'BI

Los homopolímeros de PEI y PE'BI fueron preparados por policondensación en masa en dos etapas como se indica en la Figura III.1. Este procedimiento se había utilizado previamente para la preparación de los copoliésteres  $PET_x'BI_y$  (Kint y col., 2001). En una primera etapa se llevó a cabo la transesterificación con EG del DMI en la síntesis del PEI, y la esterificación del 'BIA en la síntesis del PE'BI, formándose BHEI y BHE'BI respectivamente. La subsiguiente policondensación de estos compuestos se llevó a cabo en una segunda etapa a mayor temperatura y bajo condiciones de vacío para favorecer la eliminación del EG que se genera, obteniéndose finalmente el polímero correspondiente.

La diferencia en las condiciones de reacción que se aplican (temperatura, exceso de EG y presencia de catalizador) en la síntesis del PEI y PE'BI se debe a la diferente naturaleza de los reactivos de partida (DMI y 'BIA). El ácido actúa de autocatalizador de la reacción de esterificación pero, por el contrario, es menos soluble en EG, por lo que es necesario una temperatura de reacción y un exceso de EG mayores. Asimismo, el DMI es más soluble en EG y presenta un punto de fusión mucho más bajo que el del 'BIA (~180 °C frente ~320 °C), hecho que facilita la homogenización de la mezcla de reactivos.

El aislamiento y purificación del polímero se llevó a cabo por precipitación fraccionada en éter dietílico. Siguiendo los antecedentes que se tienen para otros poliésteres relacionados, inicialmente se probó metanol como agente precipitante pero resultó inefectivo. La utilización del éter dietílico como precipitante llevó a resultados satisfactorios. Se añadieron sucesivamente pequeños volúmenes y la disolución se dejó homogeneizar después de cada adición hasta aparición incipiente del precipitado. De acuerdo con lo esperado, las fracciones de mayor peso molecular necesitaron menos cantidad de éter y tiempo para precipitar.

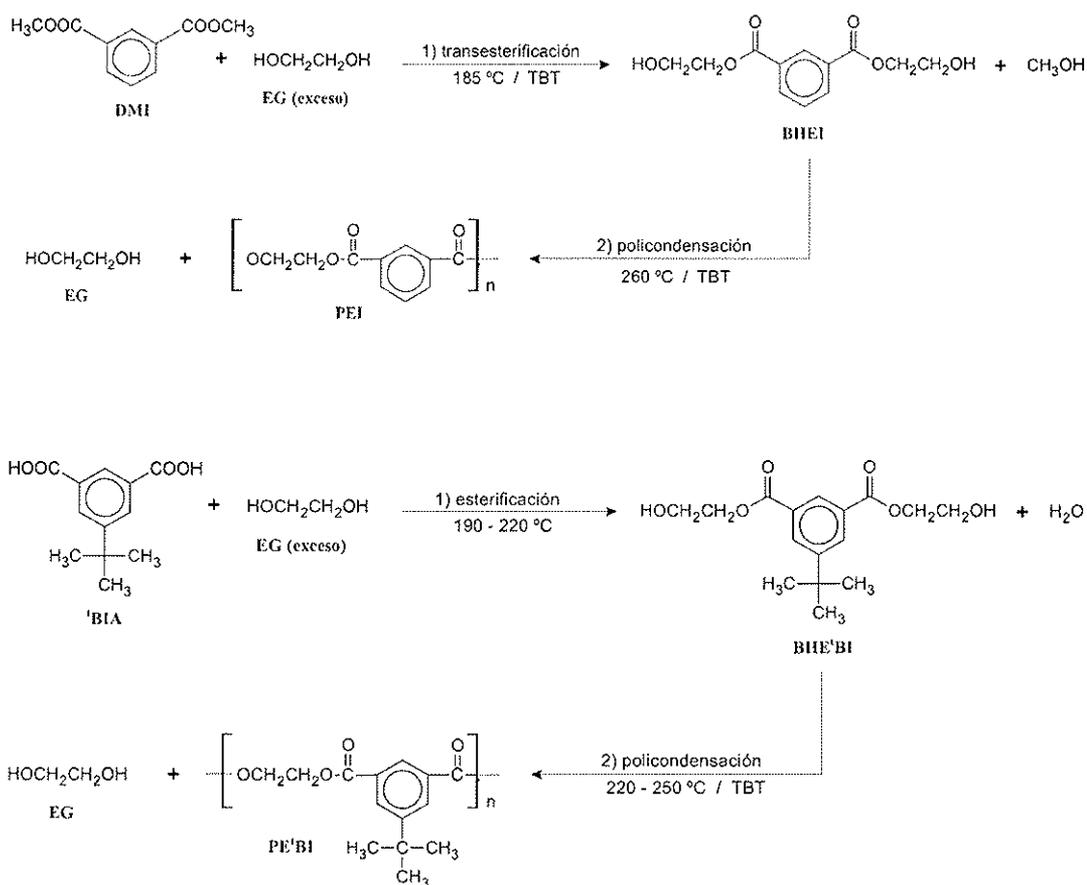


Figura III.1. Reacciones de transesterificación, esterificación y policondensación para la preparación del PEI (arriba) y PE'BI (abajo).

En la Tabla III.1 se recogen los datos y resultados de las síntesis que se han realizado. Las condiciones de reacción empleadas fueron las ya descritas en el apartado de materiales y métodos. En la síntesis del PE'BI, en la que se siguió la evolución del peso molecular, el tiempo de policondensación fue ligeramente modificado, tal y como se muestra en la tabla.

En estudios recientes del PEI se concluye que el aumento de la temperatura y del tiempo de policondensación favorece la obtención de pesos moleculares más altos. Pero sin embargo, para cada temperatura de reacción, la evolución del peso molecular con el tiempo transcurre por un máximo (Ha y col., 1997). El cambio en la tendencia es atribuido a la degradación térmica del PEI, tal y como también había sido observado para el PET. En el presente trabajo, se ha observado que la policondensación del PE'BI sigue el mismo comportamiento, encontrándose que a la temperatura de 250 °C el cambio en la tendencia se produce al cabo de 2 horas de reacción.

**Tabla III.1** Resultados de síntesis de PEI y PE'BI.

Polímero	Partida	$t_p^a$	DEG <sup>b</sup>	$[\eta]^c$
PEI	1	120	2.3	0.61
	2	120	1.9	0.45
PE'BI	1	120	2.3	0.65
	2	140	2.5	0.68
	3	120	2.2	0.36

<sup>a</sup> Tiempo de policondensación (min).

<sup>b</sup> Contenido en dietilenglicol en el polímero (%mol).

<sup>c</sup> Viscosidad intrínseca (dL·g<sup>-1</sup>) medida en ácido dicloroacético a 25 °C .

Para las diferentes partidas que han sido preparadas, el contenido en unidades de dietilenglicol (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) oscila entre 1,9 y 2,5 % mol, intervalo que está de acuerdo con los valores descritos en la bibliografía para PET y copolímeros derivados de él. Las diferencias observadas entre las viscosidades de PEI y PE'BI no son significativas, obteniéndose valores muy similares para los dos polímeros. En cambio sí que se encontraron diferencias apreciables entre los experimentos para la preparación del mismo polímero. Algunos autores han sugerido que la obtención de PEI de alto peso molecular podría estar limitada por la inevitable formación de oligómeros cíclicos que ocurre durante la policondensación (Berr, 1955; Lim y col., 2003). En este sentido, los resultados que se han obtenido están de acuerdo con esta interpretación. En las policondensaciones que dieron como resultado polímeros de baja viscosidad intrínseca (0,45 y 0,36) se observó como en las paredes del reactor había cristalizado una cantidad considerable de oligómeros cíclicos.

## 2. Caracterización de los polímeros PEI y PE'BI

 a. Tamaños moleculares

Todas las muestras que aparecen en la Tabla III.2 han sido sometidas a precipitación fraccionada, recogiendo en la tabla sólo los datos referentes a la primera fracción, que es la de mayor peso molecular. Por otro lado, los estudios realizados en este trabajo con estos polímeros se refieren siempre a las muestras de mayor peso molecular. El peso molecular se estimó por viscosimetría capilar, espectroscopia de RMN y GPC.

Tabla III.2 Pesos moleculares del PEI y PE'BI.

Polímero	$t_p^a$	Viscosimetría		$^1\text{H-RMN}$	GPC		
		$[\eta]^b$	$M_n^c$	$M_n^d$	$M_n^e$	$M_w^e$	$PD^e$
PEI	120	0,61	14 700	51 600	38 700	75 900	2,0
PE'BI	120	0,65	16 900	— <sup>f</sup>	58 900	97 900	1,7
PE'BI <sup>g</sup>	20	0,26	2 400	7 400	13 400	20 200	1,5
	40	0,37	5 100	20 900	24 000	35 200	1,5
	60	0,38	5 400	24 800	26 000	36 400	1,4
	80	0,54	11 400	28 000	46 200	69 400	1,5
	100	0,57	12 800	38 600	48 000	72 300	1,5
	120	0,79	25 600	— <sup>f</sup>	82 500	147 100	1,8
	140	0,68	18 600	— <sup>f</sup>	62 200	111 000	1,8

<sup>a</sup> Tiempo de policondensación (min).

<sup>b</sup> Viscosidad intrínseca ( $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ ) determinada en ácido dicloroacético a 25 °C.

<sup>c</sup> Peso molecular promedio en número calculado por viscosimetría usando los parámetros de Mark-Houwink dados para el PET:  $a = 0,47$  y  $K = 67 \times 10^{-4}$  (Moore y Sanderson, 1968).

<sup>d</sup> Peso molecular promedio en número determinado por  $^1\text{H-RMN}$ .

<sup>e</sup> Peso molecular promedio en número, peso molecular promedio en peso y polidispersidad determinados por GPC.

<sup>f</sup> No determinable por  $^1\text{H-RMN}$  al no distinguirse los grupos terminales.

<sup>g</sup> A diferentes tiempos de reacción.

El PEI presenta una viscosidad intrínseca de  $0,61 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$  que se corresponde con un peso molecular promedio en número,  $M_n$ , de 14700, utilizando para el cálculo los parámetros de Mark-Houwink establecidos para el PET (Moore y Sanderson, 1968). Por GPC se obtienen pesos moleculares promedios en número y en peso de 38700 y 75900, respectivamente. La polidispersidad (PD) de este polímero es, por tanto, 2,0, en concordancia con lo que teóricamente cabe esperar para una policondensación a conversión próxima a 1. Finalmente,

por  $^1\text{H-RMN}$  se estima un peso molecular promedio en número de 51600, según la cuantificación de las señales de los grupos terminales que se observan en los espectros.

Las muestras de PE<sup>t</sup>BI presentan viscosidades intrínsecas en el intervalo de 0,26 a 0,79  $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$  que corresponden a  $M_n$  de 2400 a 25600, respectivamente, calculados con los mismo parámetros utilizados para el PEI. Los valores obtenidos por GPC de  $M_n$ ,  $M_w$  y PD se encuentran en los intervalos de 13400–82500, 20200–147100 y 1,4–1,8, respectivamente. Por  $^1\text{H-RMN}$  se estiman  $M_n$  entre 7400 y 38600 para aquellas muestras en las que se llegó a apreciar la presencia de grupos terminales en los espectros.

Las diferencias observadas en la determinación del peso molecular promedio en número son explicables por las aproximaciones que se utilizan en cada técnica. Dado su carácter absoluto, los valores obtenidos por  $^1\text{H-RMN}$  se pueden considerar los más fiables. En ellos se considera que las cadenas terminan por ambos lados con grupos hidroxilo, dado que se ha trabajado con exceso de EG. En el mismo sentido, la pequeña divergencia en los resultados obtenidos por GPC para muestras de PEI y PE<sup>t</sup>BI es la esperada al tratarse de polímeros diferentes con volúmenes hidrodinámicos presumiblemente distintos.

Las muestras que se extrajeron del reactor durante la policondensación de la segunda partida de PE<sup>t</sup>BI (Tabla III.2) presentan tamaños moleculares crecientes con el tiempo, hasta los 120 min de reacción, a partir del cual se invierte la tendencia debido a la degradación térmica que sufre el polímero. Por otro lado, las polidispersidades son inferiores a los valores entre 2 y 3 que se obtienen experimentalmente en las polimerizaciones por condensación.

El aumento de la polidispersidad con el tiempo se explica teniendo en cuenta, que para las muestras a tiempos cortos de policondensación las cadenas se están empezando a formar, motivo por el que es más factible que haya una mayor homogeneidad en las longitudes. Con el transcurso de la policondensación, las cadenas condensan unas con otras, aumentando de esta manera la posibilidad de obtener una mayor dispersión.

Se concluye de estos resultados, que el método de polimerización se ha aplicado correctamente y que se han obtenido polímeros con pesos moleculares más altos y menos polidispersos que los publicados en la bibliografía del PEI y PE<sup>t</sup>BI (Lee y col., 1999; Li y col., 1999; Kint y col., 2001).

b. Espectroscopia de RMN

La estructura química de los poliésteres sintetizados se determinó por espectroscopia de RMN de protón y carbono. En la Figura III.2 se muestran las unidades constitucionales repetitivas (UCR) del PEI y PE<sup>t</sup>BI, indicándose la notación empleada para identificar las señales en los espectros de RMN (Figuras III.3 y III.4). Asimismo, en Tabla III.3 se recogen los desplazamientos químicos observados en los espectros, así como la asignación de las señales presentes en los mismos.

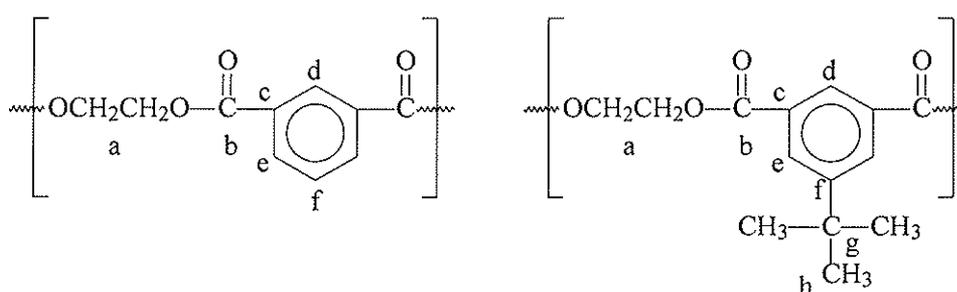


Figura III.2 Asignación de las señales de RMN a las UCR del PEI y PE<sup>t</sup>BI

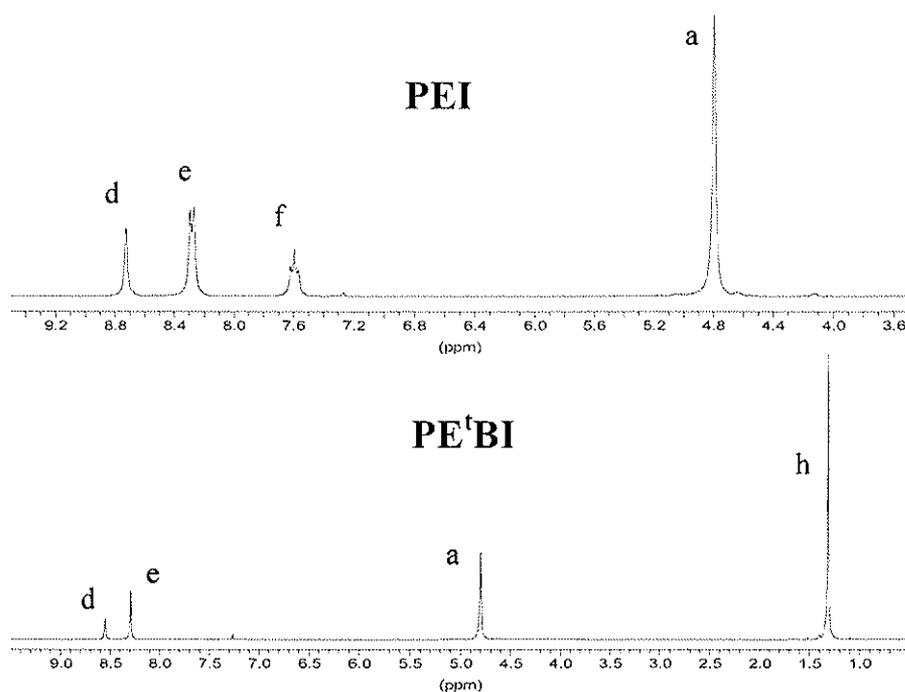


Figura III.3 Espectros de <sup>1</sup>H-RMN de PEI y PE<sup>t</sup>BI.

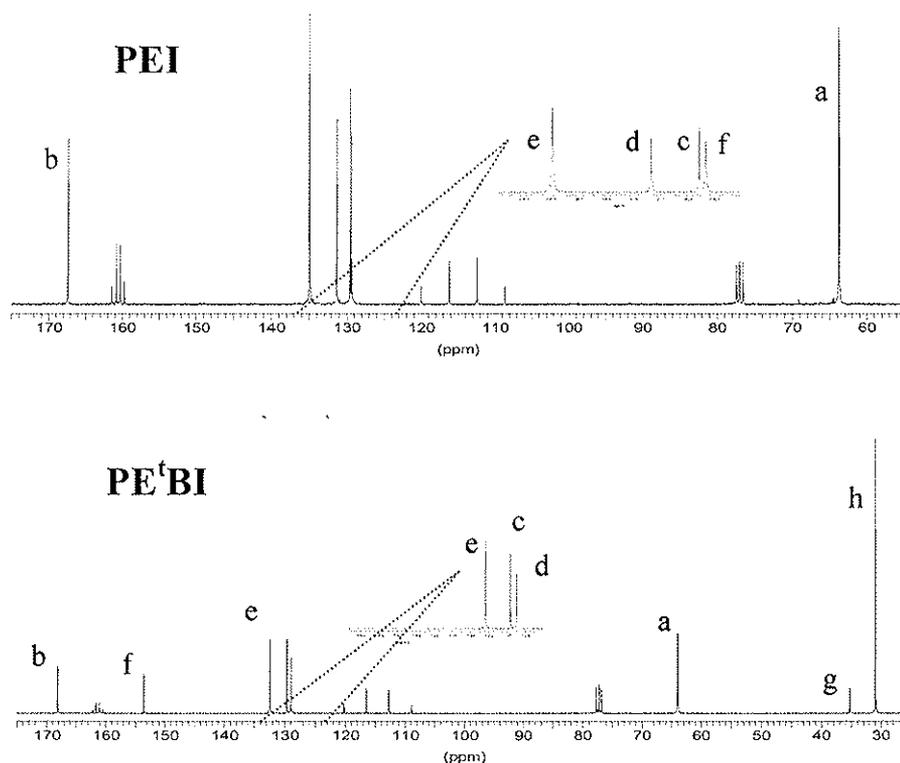

 Figura III.4 Espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de PEI y PE<sup>t</sup>BI.

Tabla III.3 Desplazamientos químicos.

		$\delta$ (ppm)			
		PEI		PE <sup>t</sup> BI	
$^1\text{H}$	a	4.78	4 H s	4.79	4 H s
	d	8.71	1 H s	8.54	1 H t
	e	8.27	2 H dd	8.28	2 H d
	f	7.58	1 H t		
	h			1.30	9 H s
$^{13}\text{C}$	a	63.76		63.97	
	b	167.35		168.11	
	c	129.31		129.65	
	d	131.31		128.96	
	e	134.93		132.41	
	f	129.54		153.50	
	g			35.22	
	h			30.97	

Espectros realizados en una mezcla de cloroforma/TFA.

La descripción de las señales se corresponde con: s = singlete, d = doblete, dd = doble doblete, t = triplete.

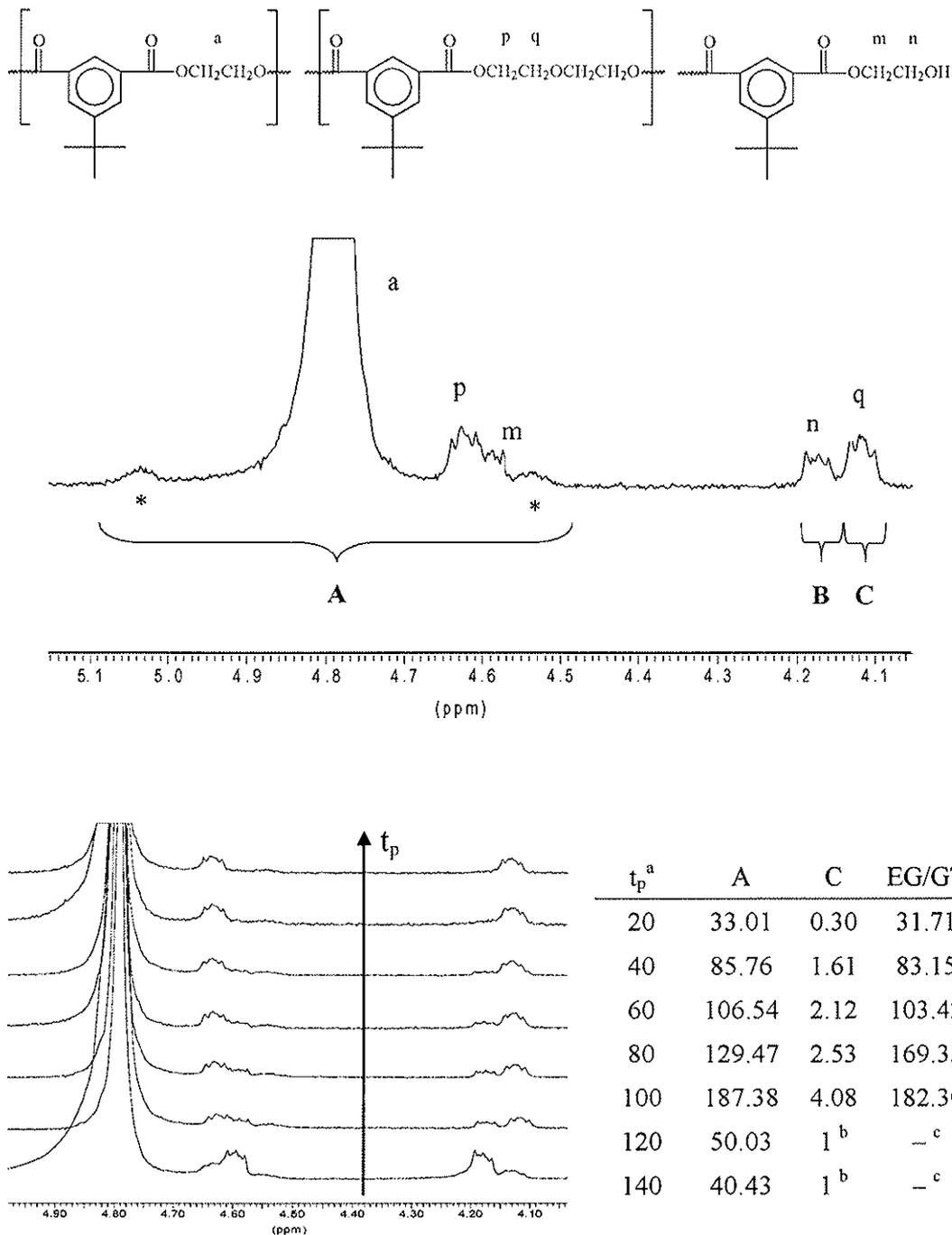
En la región de 4,1 a 4,8 ppm del espectro de protón aparecen unas señales de poca intensidad que proporcionan información sobre los grupos terminales y defectos constitucionales presentes en la cadena en cantidades pequeñas. El defecto más usual es la incorporación en la cadena creciente de especies derivadas de los monómeros que, de manera incontrolada, se generan durante la reacción. En lo que a la síntesis de poliésteres derivados del etilenglicol se refiere, es bien conocida la presencia en los polímeros de unidades di(óxido de etileno), las cuales se originan a partir del dietilenglicol (DEG) por eterificación del etilenglicol durante la policondensación. En la Figura III.5 se observan las señales (p) y (q) que generan estas unidades, así como las producidas por los CH<sub>2</sub> de los grupos terminales (m) y (n). El análisis de estas últimas nos permite determinar el peso molecular promedio en número y seguir el avance de la reacción durante la policondensación. En principio se podría seguir el avance de la reacción según la desaparición de los grupos ácidos del 'BIA. Sin embargo, al utilizarse TFA como disolvente en la preparación de las muestras para RMN, éste interfiere con la señal generada por los grupos terminales ácidos impidiendo la observación de los mismos como señales aisladas.

El porcentaje molar de DEG que ha entrado en la cadena (Tabla III.1) se calcula mediante la ecuación 3.1, donde A es la integral de las señales (a), (m) y (p), junto con las bandas satélites del EG, B es la integral de la señal (n) que se toma como referencia y C es la de la señal (q).

$$\% \text{mol DEG} = \frac{C}{(A - B - C) + C} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.1}$$

Aplicando el mismo procedimiento, se sigue el avance de la policondensación del PE'BI. Es de esperar que con el avance de la reacción la señal de las unidades oxietilénicas aumente, mientras que la de los grupos terminales disminuya. De esta manera, mediante la ecuación 3.2 se establece una relación entre el EG que ha entrado en la cadena y los grupos terminales (EG/GT), relación que aumenta con el transcurso de la reacción tal y como es de esperar (Figura III.5).

$$\frac{EG}{GT} = \frac{A - (B + C)}{B} \quad \text{Ec. 3.2}$$



**Figura III.5** Ampliación de la región de 5,1-4,1 ppm del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del PE'BI, asignación de los desplazamientos químicos y evolución de la relación EG/GT durante la policondensación. <sup>a</sup> Tiempo de policondensación (min). <sup>b</sup> La señal C se toma como referencia. <sup>c</sup> No se distinguen los grupos terminales.

### 3. Síntesis y caracterización de los copolímeros $PET_x^tBI_y$

Los copoliésteres de PET fueron sintetizados y caracterizados por un grupo colaborador (Kint y col., 2001), siendo el análisis de sus propiedades de transporte uno de los objetivos de este trabajo. A continuación se expone brevemente el procedimiento de síntesis utilizado, así como los resultados más relevantes de su caracterización.

Los polímeros fueron preparados por policondensación en masa en dos etapas como se indica en la Figura III.6.

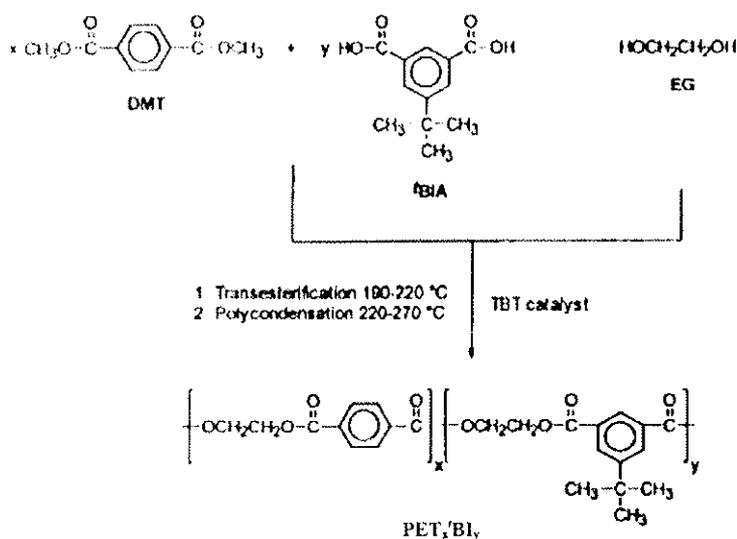


Figura III.6 Reacciones de transesterificación y policondensación usadas en la preparación de los copoliésteres  $PET_x^tBI_y$ .

Las composiciones y los pesos moleculares de los copoliésteres obtenidos se presentan en la Tabla III.4.

Tabla III.4 Pesos moleculares de los copoliésteres  $PET^tBI$ .

Polímero	Composición del alimento <sup>a</sup>	Composición <sup>b</sup>		Pesos moleculares		
	[DMT]/[TBA]	$X_T$	$X_{tBI}$	$M_n$	$M_w$	PD
PET <sub>90</sub> <sup>t</sup> BI <sub>10</sub>	90/10	90,1	9,9	21 300	56 200	2,6
PET <sub>80</sub> <sup>t</sup> BI <sub>20</sub>	80/20	81,6	18,4	19 100	37 000	1,9
PET <sub>60</sub> <sup>t</sup> BI <sub>40</sub>	60/40	61,7	38,3	29 400	65 600	2,2

<sup>a</sup> Razón molar en el alimento inicial.

<sup>b</sup> Determinada a partir de las resonancias de protón aromático observadas en los espectros <sup>1</sup>H-RMN

### III.1.2 Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de los polímeros se han evaluado por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por termogravimetría (TGA). En todos los experimentos se realizaron dos barridos de calentamiento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; el primero a partir de la muestra original y el segundo a partir de la muestra solidificada rápidamente a partir del fundido. En el primer barrido se observa la  $T_m$  como un pico endotérmico cuya área se corresponde con la  $\Delta H_m$  asociada al proceso de fusión. El segundo muestra la  $T_g$ , como un cambio de pendiente del termograma. En la Figura III.7 se reproducen los termogramas de DSC del PEI y PE<sup>t</sup>BI. Para los copoliésteres se presenta a modo ilustrativo (Figura III.8) los resultados obtenidos para el copolímero PET<sub>90</sub><sup>t</sup>BI<sub>10</sub>. Los parámetros característicos obtenidos a partir de estos análisis se recogen en la Tabla III.5 y se comparan con los valores descritos en la literatura para el PET (Brandrup e Immergut, 1989).

**Tabla III.5** Propiedades térmicas del PET, PEI, PE<sup>t</sup>BI y PET<sup>t</sup>BI.

Polímero	DSC			TGA		
	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_d^a$ (°C)	$T_{ds}^b$ (°C)	RW <sup>c</sup> (%)
PET	78	258	45,2	406	436	20
PET <sub>90</sub> <sup>t</sup> BI <sub>10</sub>	80	227	24,8	415	457	12
PET <sub>80</sub> <sup>t</sup> BI <sub>20</sub>	85	200	8,0	407	445	12
PET <sub>60</sub> <sup>t</sup> BI <sub>40</sub>	87	-	-	-	-	-
PE <sup>t</sup> BI	94	134	20,8	410	441	12
PEI	62	132	30,6	409	433	12

<sup>a</sup> Temperatura a la que se ha perdido un 10% del peso a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Temperatura de máxima velocidad de degradación.

<sup>c</sup> Peso residual a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  bajo atmósfera inerte.

Se observa que la introducción de unidades <sup>t</sup>BI en la cadena de PET produce una disminución significativa tanto en la temperatura de fusión como en la entalpía asociada. La  $T_m$  desciende de los  $258\text{ }^{\circ}\text{C}$  del PET hasta los  $134\text{ }^{\circ}\text{C}$  del homopolímero PE<sup>t</sup>BI. Los copolímeros presentan un comportamiento intermedio, disminuyendo gradualmente su temperatura de fusión a medida que aumenta el contenido en unidades <sup>t</sup>BI. La misma tendencia se observa para la entalpía de fusión, que disminuye desde  $45,2\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  para el PET hasta los  $8\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  para el PET<sub>80</sub><sup>t</sup>BI<sub>20</sub>.

Asimismo se observa que la  $T_m$  del PEI y PE<sup>t</sup>BI son muy parecidas y difieren de la del PET en más de 100 °C. Esta enorme diferencia es una primera indicación firme de que la estructura cristalina que adoptan estos polímeros construidos con unidades de isoftalato debe ser claramente distinta a la del PET. Comparando los datos de PEI y PE<sup>t</sup>BI entre sí, se observa que la introducción en la cadena poliisofáltica del grupo *terc*-butilo lateral, aumenta el valor de la  $T_g$  en unos 30 °C, no viéndose afectados significativamente los demás parámetros térmicos. La similitud encontrada en las  $T_m$  es particularmente llamativa e indica que las estructuras de estos dos polímeros no deben ser muy distintas.

Para los copoliésteres de PET<sup>t</sup>BI la temperatura de transición vítrea  $T_g$  presenta también una evolución gradual con la introducción de las unidades *terc*-butil isoftálicas, siendo mayor cuanto mayor es el número de unidades <sup>t</sup>BI incorporadas en la cadena. Todos los copoliésteres presentan una  $T_g$  comprendida entre las de los homopolímeros correspondientes PET y PE<sup>t</sup>BI (78 y 99 °C respectivamente). Como era de esperar, la movilidad de las cadenas en la fase amorfa se ve restringida por la incorporación de los grupos *terc*-butilo. Esto también es aplicable al estado fundido y consistente con la poca tendencia a cristalizar que muestran los copoliésteres al enfriar desde el fundido.

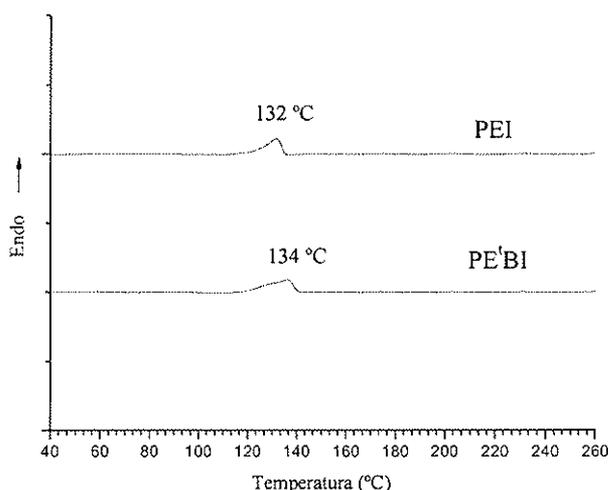


Figura III.7 Termograma de DSC del PEI y PE<sup>t</sup>BI. Primer calentamiento a 10 °C·min.

Se ha analizado la influencia del peso molecular del PE<sup>t</sup>BI sobre sus propiedades térmicas. La relación entre los parámetros térmicos y el peso molecular se muestra en la Tabla III.6. La temperatura de transición vítrea aumenta con el peso molecular hasta alcanzar el valor final de 94 °C. Esta evolución se explica teniendo en cuenta la definición de la  $T_g$ , pues las cadenas

cortas gozan de mayor movilidad al ser mayor el volumen libre en el material. Sin embargo, no se ha observado una tendencia regular en la temperatura de fusión, obteniéndose valores altos para muestras tanto de alta como de baja viscosidad.

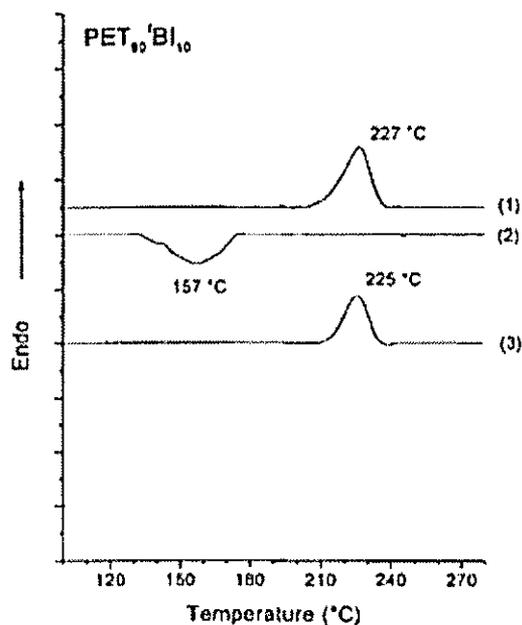


Figura III.8 Termograma de DSC del PET<sub>90</sub>/BI<sub>10</sub>: (1) primer calentamiento, (2) enfriamiento y (3) segundo calentamiento

Tabla III.6 Relación entre las propiedades térmicas del PE<sup>t</sup>BI y el peso molecular.

$t_p^a$	$[\eta]^b$	DSC		
		$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J·g <sup>-1</sup> )
20	0.26	89	136	34.5
40	0.37	90	126	16.3
60	0.38	92	122	19.6
80	0.54	93	125	19.6
100	0.57	94	116	19.0
120	0.79	94	134	20.8
140	0.68	94	126	16.7

<sup>a</sup> Tiempo de policondensación (min).

<sup>b</sup> Viscosidad intrínseca (dL·g<sup>-1</sup>) determinada en ácido dicloroacético a 25 °C.

Para evaluar la estabilidad térmica de los poliésteres se llevaron a cabo medidas de TGA bajo corriente de nitrógeno y en el intervalo de temperatura de 50-550 °C. Los resultados de estas medidas se recogen en la Tabla III.5.

Si se comparan los datos obtenidos para el PEI y el PE'BI se observa que la incorporación de grupos *terc*-butilo no modifica sensiblemente la estabilidad térmica de las cadenas poliisoftálicas, presentando éstas la misma estabilidad que las politereftálicas. En las Figuras III.9 y III.10 se observa como la degradación térmica de estos homopolímeros ocurre en un único paso, teniendo la máxima velocidad de degradación alrededor de los 430-440 °C.

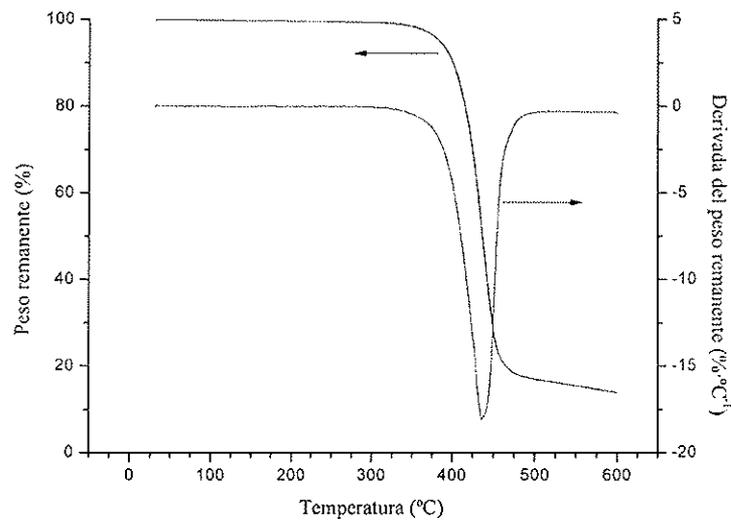


Figura III.9 Termogravímetro del PEI.

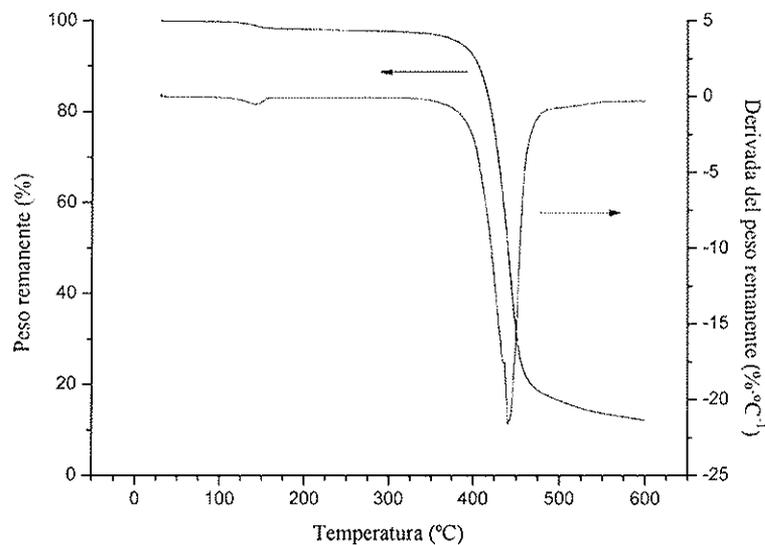


Figura III.10 Termogravímetro del PE'BI.

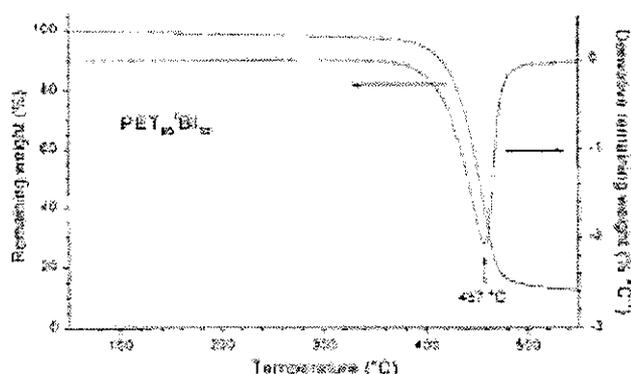


Figura III.11 Termogravímetro del copoliéster PET<sub>90</sub>/BI<sub>10</sub>.

Por lo que se refiere a los copoliésteres PET/BI, se observa que la incorporación de unidades BI en la cadena de PET aumenta ligeramente, pero de forma significativa, la estabilidad térmica del PET. Sin embargo, el peso residual a 550 °C bajo atmósfera inerte aumenta en sentido opuesto. En la Figura III.11 se presenta como curva tipo el termogravímetro obtenido para el copoliéster PET<sub>90</sub>/BI<sub>10</sub>. Al igual que se observa para este copoliéster, se ha encontrado para el resto de copoliésteres estudiados, que su degradación térmica ocurre en un único paso y que su velocidad máxima de degradación es de 440-460 °C aproximadamente. Este comportamiento coincide con el observado para los homopolímeros correspondientes de PET y PE/BI.

### III.1.3 Propiedades de transporte

Para el estudio de las propiedades de transporte se ha utilizado el método del “*time lag*”, descrito en la Sección II.4.3. Este método es el más sencillo para medir experimentalmente la permeabilidad y la difusividad de un gas en una membrana polimérica no porosa. Las membranas ensayadas se prepararon por evaporación del disolvente para el PEI y el PE/BI, y por prensado en caliente para el PET y sus copoliésteres PET/BI. Se prepararon membranas amorfas con el objetivo de poder comparar sus propiedades de transporte entre sí, así como con los datos presentes en la bibliografía. En todos los casos se comprobó por DSC que no existía fase cristalina en las membranas ensayadas.

Las membranas fueron ensayadas bajo las condiciones experimentales que se detallan en la Tabla II.1. La temperatura de trabajo fue de 25 °C, con lo cual siempre se trabajó por debajo de la  $T_g$ , situada en el intervalo 60-95 °C para todos los poliésteres estudiados (Tabla III.5).

Los gases estudiados fueron: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. En todos los casos, se realizaron varias réplicas para una misma membrana y los diferentes gases. Pero, además, se realizaron réplicas con una membrana distinta del mismo polímero, preparada de nuevo, y los diferentes gases. De esta forma, se puede asegurar que los valores obtenidos para las propiedades de transporte son buenos, eliminando cualquier duda respecto a si la membrana tenía o no algún defecto. En la Figura III.12 se muestra, a modo de ejemplo, resultados típicos obtenidos al replicar el ensayo de permeabilidad para una membrana.

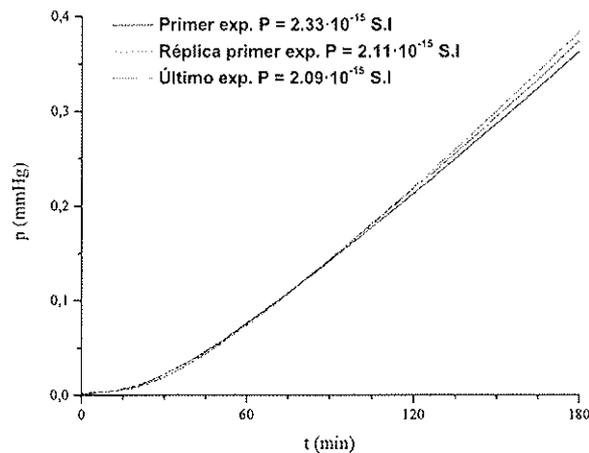


Figura III.12 Réplicas realizadas durante la experimentación de una membrana.

En las Figuras III.13-15 se presentan los gráficos de la evolución de la presión de los diferentes gases con el tiempo para los distintos tipos de poliésteres estudiados en este trabajo. Por otro lado, en las Tablas III.7 y III.8 se comparan los valores de las propiedades de transporte y permeabilidad ideal ( $\alpha^* = P_A/P_B$ ) obtenidos a partir del análisis de los gráficos anteriores.

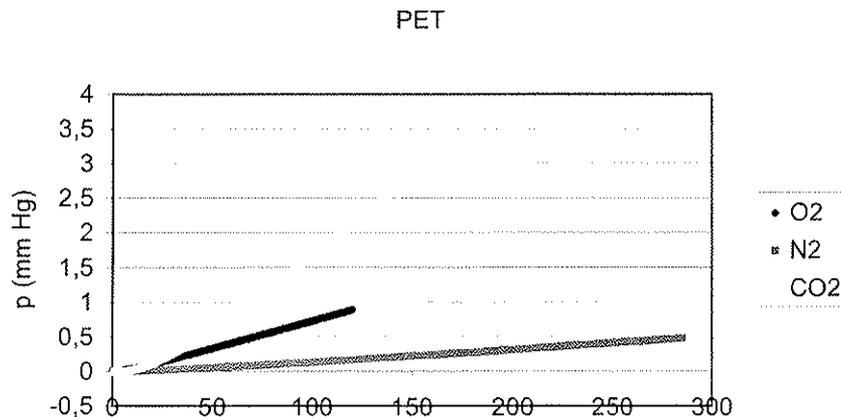


Figura III.13 Evolución de la presión con el tiempo para los diferentes gases.

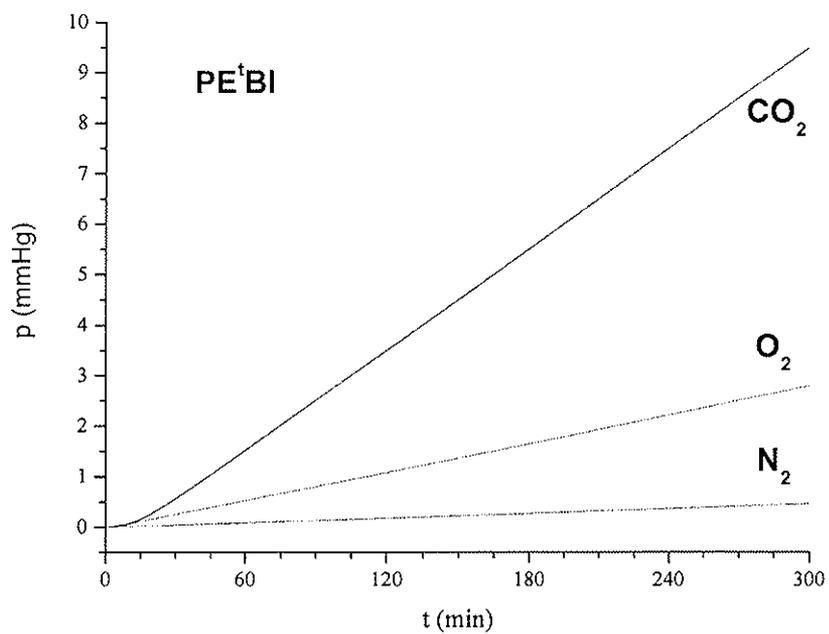
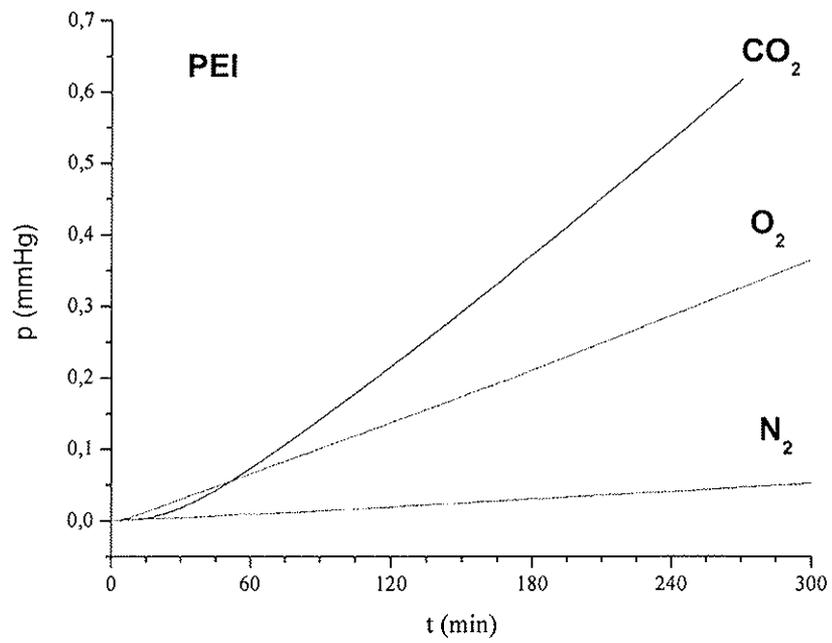


Figura III.14 Evolución de la presión con el tiempo para los diferentes gases.

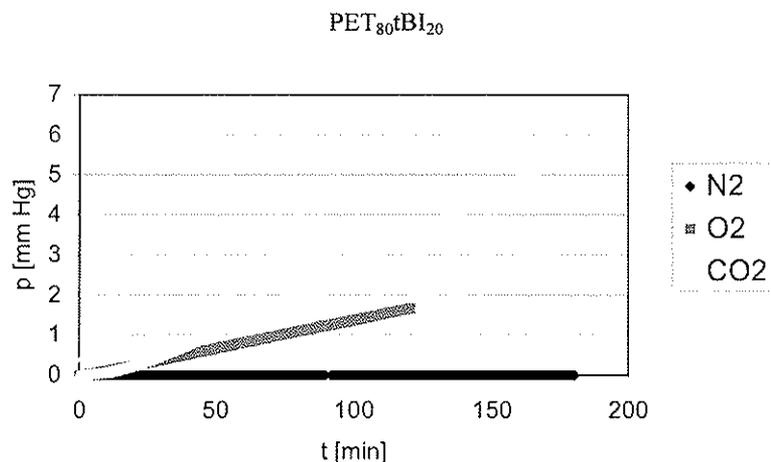


Figura III.15 Evolución de la presión con el tiempo para los diferentes gases.

Tabla III.7 Permeabilidades del PET, PEI, PE<sup>t</sup>BI y PET<sup>t</sup>BI.<sup>a</sup>

Polímero	T <sub>g</sub> [°C]	P · 10 <sup>15</sup> [cm <sup>3</sup> (STP) · cm · cm <sup>-2</sup> · s <sup>-1</sup> · Pa <sup>-1</sup> ]			α <sub>O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub> <sup>*</sup>	α <sub>CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub></sub> <sup>*</sup>
		N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		
PET <sup>b</sup>	78	0,68	4,5	21,0	6,6	4,7
PET <sub>90</sub> <sup>t</sup> BI <sub>10</sub>	80	1,5	7,4	28,0	4,9	3,8
PET <sub>80</sub> <sup>t</sup> BI <sub>20</sub>	85	5,7	8,1	32,0	1,4	4,0
PE <sup>t</sup> BI	94	2,8	19,5	64,7	7,0	3,3
PEI	62	0,13	0,90	2,2	6,9	2,4

<sup>a</sup> Todos los coeficientes fueron obtenidos a 25 °C: P es el coeficiente de permeabilidad, D el coeficiente de difusión y S el coeficiente de solubilidad.

<sup>b</sup> Datos obtenidos también en el laboratorio; son muy parecidos a los de la bibliografía.

Es bien conocido, que en polímeros amorfos el coeficiente de permeabilidad decrece al aumentar la presión para los penetrantes de mayor peso molecular. En este sentido, resultados experimentales publicados para el PET a presiones superiores a la atmosférica, indican que tal comportamiento sólo es apreciable en el CO<sub>2</sub> y considerable a presiones superiores a 10 atm (Koros, 1977 y 1978). Consecuentemente, aunque los resultados del PET que aparecen en la Tabla hayan sido obtenidos a 10, 7.5 y 5 atm para el N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> respectivamente, éstos pueden ser utilizados a modo de comparación. Asimismo, los resultados obtenidos para el coeficiente de permeabilidad y de difusión para el PEI son muy parecidos a los encontrados en la bibliografía consultada (Light, 1982 y Polyakova, 2001).

Tabla III.8 Difusividades y solubilidades del PET, PEI, PE<sup>t</sup>BI y PET<sup>t</sup>BI.<sup>a</sup>

Polímero	T <sub>g</sub> [°C]	D·10 <sup>9</sup> [cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]			S·10 <sup>6</sup> [cm <sup>3</sup> (STP)·cm <sup>-3</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]		
		N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
PET <sup>b</sup>	78	1,1	4,6	1,5	0,61	0,97	13,0
PET <sub>90</sub> <sup>t</sup> BI <sub>10</sub>	80	3,9	8,9	2,1	0,40	0,82	14,0
PET <sub>80</sub> <sup>t</sup> BI <sub>20</sub>	85	30	12	2,3	0,19	0,67	14,0
PE <sup>t</sup> BI	94	4,4	6,7	3,6	0,85	2,9	18,0
PEI	62	0,25	1,1	0,24	0,52	0,82	9,2

<sup>a</sup> Todos los coeficientes fueron obtenidos a 25 °C: D es el coeficiente de difusión y S el coeficiente de solubilidad.

<sup>b</sup> Datos obtenidos también en el laboratorio; son muy parecidos a los que aparecen en la bibliografía.

Hay que hacer notar que en las tablas resumen de las propiedades de transporte (Tablas III.7 y III.8) no aparecen los datos correspondientes al copoliéster PET<sub>60</sub><sup>t</sup>BI<sub>40</sub>, objeto también de estudio. Esto se debe a que el polímero era demasiado frágil y, a pesar de que se obtenían filmes adecuados para ser analizados, éstos se rompían durante la experimentación.

En todos los poliésteres se observan las mismas tendencias en los coeficientes de transporte. La permeabilidad y la solubilidad aumentan con el peso molecular del penetrante. Mientras que la difusividad aumenta al disminuir el diámetro molecular. El dióxido de carbono es de los tres gases el más condensable, con una temperatura crítica,  $t_c$ , de 31 °C mucho mayor que la del oxígeno y del nitrógeno de -119 y -147 °C, respectivamente. Por este motivo es posible que condense, aumentando de esta manera la solubilidad. En la Figura III.16 se muestra la relación entre los coeficientes de transporte y el diámetro molecular de Lennard-Jones ( $d_{L-J}$ ) que existe en los elastómeros. Las tendencias que se observan también son válidas para los polímeros amorfos, aunque los mecanismos de transporte de gases no sean los mismos en ambos casos (Mulder, 1991).

Las tendencias observadas para los distintos coeficientes de transporte son:

$$P_{N_2} < P_{O_2} < P_{CO_2}$$

$$D_{O_2} > D_{CO_2} \approx D_{N_2}$$

$$S_{O_2} \approx S_{N_2} < S_{CO_2}$$

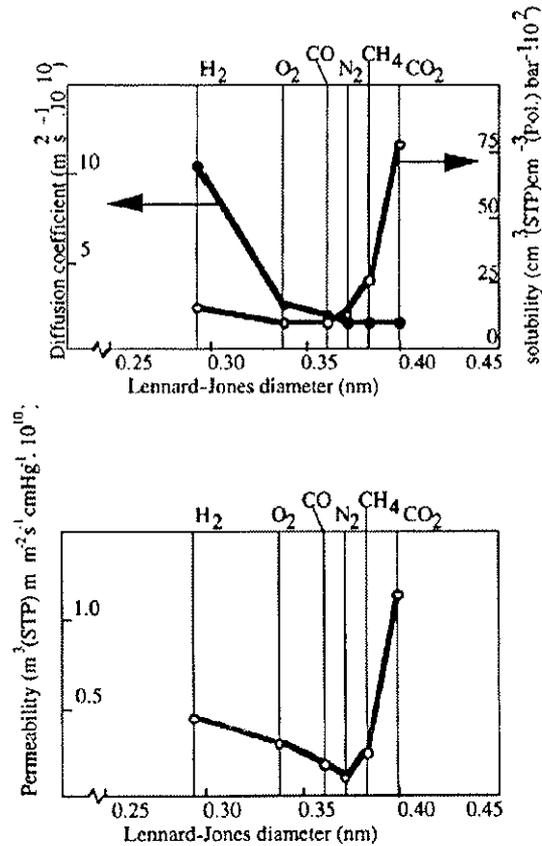


Figura III.16 Relación entre el diámetro de Lennard-Jones de diferentes moléculas, y los coeficientes de transporte de gases en elastómeros (Mulder, 1991).

El PEI se manifiesta como el polímero menos permeable, seguido del PET. Si se analiza el efecto que tiene la incorporación de un grupo *terc*-butilo en la posición *meta* del anillo aromático en lugar de la posición *para*, se observa que este cambio de posición disminuye sensiblemente la permeabilidad, en concreto la del CO<sub>2</sub>. Este comportamiento también ha sido observado en varias polisulfonas, poliamidas y otros poliésteres (Pixton, 1994 y Polyakova, 2001). Por otro lado, la introducción en la cadena isoftálica de un grupo voluminoso incrementa unas veinte veces la permeabilidad, no viéndose afectada la selectividad ideal. Este comportamiento también ha sido descrito para una serie de poliarilatos, aunque el aumento de la permeabilidad era sólo cuatro veces mayor (Pixton, 1995). Asimismo se observa que la permeabilidad aumenta ligeramente al incrementarse la proporción de unidades *terc*-butil isoftálicas en los copoliésteres de PET. Las permeoselectividades ideales, en cambio, no sufren variaciones significativas.

### III.2 Poliglutamatos

En este trabajo se han caracterizado las propiedades de transporte de dos ésteres alquílicos del ácido poli ( $\gamma$ -glutámico): el poli( $\alpha$ -etil  $\gamma$ -glutamato), abreviado como PAAG-2; y el poli( $\alpha$ -n-octadecil  $\gamma$ -glutamato), abreviado como PAAG-18. Para estos polímeros se ha hecho un estudio exhaustivo, en particular para el PAAG-2, ya que a parte de analizar los parámetros estudiados con los poliésteres: el efecto de la naturaleza del gas y el efecto de la composición química del polímero, se ha evaluado también la influencia de la temperatura y de la presión en la cámara de alta presión.

#### III.2.1 Síntesis y caracterización

Las poliamidas PAAG-2 y PAAG-18 fueron sintetizadas y caracterizadas por un grupo colaborador (Morillo y col., 2001), según el método de síntesis descrito en el apartado de *Materiales y métodos*. A continuación se exponen brevemente los resultados más relevantes de su caracterización (Tabla III.9).

**Tabla III.9** Características de los poliglutamatos estudiados

Polímero	[ $\eta$ ] (dL·g <sup>-1</sup> )	
	DCA	M <sub>v</sub> ·10 <sup>-3</sup> <sup>a</sup>
PAAG-2	1,32	88
PAAG-18	0,50	130

<sup>a</sup> Peso molecular viscosimétrico determinado utilizando la ecuación establecida para el poli( $\gamma$ -metil  $\alpha$ ,L-glutamato): [ $\eta$ ] = 2,9·10<sup>-4</sup>M<sub>v</sub><sup>0,74</sup>.

#### III.2.2 Propiedades de transporte

El método utilizado para el estudio de las propiedades de transporte es el método del “*time lag*”, descrito en la Sección II.4.3. Las membranas ensayadas se prepararon amorfas mediante la técnica de evaporación del disolvente. Se comprobó por DSC que no existía fase cristalina en las membranas preparadas.

Las condiciones experimentales con que se realizaron los ensayos de permeabilidad se recogen en la Tabla II.1. Los gases estudiados fueron: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. En todos los casos, se realizaron varias réplicas para una misma membrana y los diferentes gases. Pero, además, para cada uno de los polímeros se estudiaron como mínimo dos membranas de distintos grosores. De esta forma, dado que la permeabilidad es una propiedad propia del material, que no depende del grosor de película ensayada, se puede asegurar que los valores obtenidos para las propiedades de transporte son buenos, eliminando cualquier duda respecto a si la membrana tenía o no algún defecto.

1. Estudio de la influencia del gas y de la composición química del polímero

Para realizar este estudio, todos los ensayos de permeabilidad se realizaron a la misma temperatura (25 °C) y presión (1 atm). Como se verá más adelante, el tipo de gráfico obtenido como resultado del análisis es del tipo ilustrado para los poliésteres en las Figura III.12-15. En la Tabla III.10 se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla III.10** Propiedades de transporte de los poliglutamatos estudiados.

Gas	Polímero	L [μm]	P·10 <sup>13</sup> [cm <sup>3</sup> (STP)·cm·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]	D·10 <sup>7</sup> [cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	S·10 <sup>6</sup> [cm <sup>3</sup> (c.n)·cm <sup>-3</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]
N <sub>2</sub>	PAAG-2	21,1	3,12	-----	-----
		21,1	2,37	-----	-----
		146	3,80	7,12	5,33
	PAAG-18	131	7,34	56,31	1,30
		217	8,97	38,75	2,31
		218	9,86	50,32	1,96
O <sub>2</sub>	PAAG-2	21,1	13,49	12,41	10,86
		146	15,72	15,22	10,33
	PAAG-18	131	21,65	85,53	2,53
		218	31,97	87,47	3,65
		218	22,37	71,12	3,15
	CO <sub>2</sub>	PAAG-2	21,1	90,12	2,48
146			90,64	2,40	377,02
PAAG-18		131	56,83	8,56	66,38
		218	148,03	17,92	82,60
		218	113,75	14,61	77,85

El análisis de estos resultados conlleva comentar, en primer lugar, que para la membrana de PAAG-2 de 21,1  $\mu\text{m}$  de grosor y el  $\text{N}_2$  como gas de estudio, no ha sido posible determinar el tiempo de retardo  $\theta$  y, como consecuencia, no ha podido determinarse ni el coeficiente de difusión  $D$ , ni el de solubilidad  $S$ . Por otro lado, la membrana de PAAG-18 de 131  $\mu\text{m}$  de grosor y  $\text{CO}_2$  como gas de análisis, presenta unos valores que se alejan del resto. Por ello, se ha considerado oportuno no tomar en consideración este experimento.

Pasando ya al análisis propiamente dicho de los resultados presentados en la Tabla III.10, se observa que el PAAG-18 es más permeable que el PAAG-2. Lo mismo ocurre con la difusividad. Esto se debe a las diferencias de longitud entre sus cadenas. Cuanto menos movilidad tengan las cadenas del polímero menor será su difusividad. Las del PAAG-18 son más largas y tienen más movilidad, por lo que su difusividad y permeabilidad también son mayores. Igualmente, cuantas más cadenas tenga el polímero más movilidad tendrá y más grandes serán los coeficientes  $D$  y  $P$ .

Si fijamos la atención sólo en los valores de permeabilidad, puede verse que en los dos tipos de poliglutamato la tendencia es la misma (tal y como ocurría con los poliésteres): el gas más permeable es el  $\text{CO}_2$ , seguido del  $\text{O}_2$  y del  $\text{N}_2$  (en el orden decreciente de los pesos moleculares). Un buen ejemplo de ello puede verse en la Figura III.17 (más adelante se verá como el PAAG-2 sigue exactamente la misma tendencia).

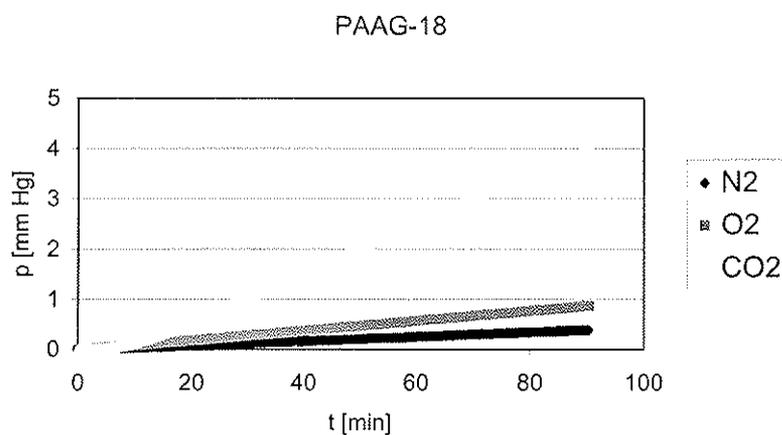


Figura III.17 Evolución de la presión con el tiempo para los diferentes gases.

En cuanto al coeficiente de difusividad, las tendencias no son tan claras. Lo único que puede decirse con seguridad es que la difusividad para el PAAG-18 es mayor que para el PAAG-2, al igual como ocurría con la permeabilidad. En cuanto a su variación con los otros gases, tanto en uno y otro caso, puede verse que la relación con los valores de permeabilidad ha variado:  $D_{O_2} > D_{N_2} > D_{CO_2}$ .

Finalmente, para el coeficiente de solubilidad se observa un cambio importante: los coeficientes de solubilidad más elevados corresponden al PAAG-2, con lo que se ha invertido la tendencia respecto a los otros dos coeficientes. En cuanto a su variación con los diferentes gases, se da la misma tendencia que presentaba la permeabilidad:  $S_{CO_2} \gg S_{O_2} \approx S_{N_2}$ . Esta tendencia ya se había observado anteriormente con los poliésteres. Del mismo modo puede advertirse la gran diferencia existente entre el  $CO_2$  y el  $O_2$  y  $N_2$ . La razón es la misma que se ha comentado anteriormente: el  $CO_2$  es el gas más condensable.

## 2. Estudio de la influencia de la temperatura

Al iniciar este trabajo, el permeómetro no estaba preparado para trabajar a temperatura. Por ello, se destinó parte del tiempo a mejorar el dispositivo experimental para ampliar así su campo de aplicación a temperaturas superiores a la temperatura ambiente.

Este estudio se ha realizado de forma representativa con el polímero PAAG-2. En la Tabla III.11 se comparan los coeficientes de transporte obtenidos a 25 y 60 °C . Se observa claramente como los coeficientes de permeabilidad y difusividad aumentan significativamente con la temperatura, mientras que por el contrario, el coeficiente de solubilidad  $S$  disminuye con la temperatura. Respecto a este coeficiente se observa que en todos los casos se cumple la tendencia ya expuesta anteriormente:  $S_{CO_2} \gg S_{O_2} \approx S_{N_2}$ .

Si se analiza el comportamiento del coeficiente  $P$ , se concluye que el  $CO_2$  es el gas más permeable (tiene el coeficiente más elevado), seguido del  $O_2$  y el  $N_2$  respectivamente. Esto permite hablar del factor de separación ideal  $\alpha_{A/B}$ , que es una equivalencia a una relación de los coeficientes de permeabilidad de los dos gases que se consideran. Este factor de separación permite saber si dos gases pueden ser o no fácilmente separados. Por convenio, el factor de separación ideal debe ser más grande que la unidad, así, en el numerador se sitúa el coeficiente del gas que atraviesa la membrana en mayor cantidad. Así, cuanto más alto sea el factor de separación más fácilmente podrán separarse los dos gases. De acuerdo con esto, los

valores del coeficiente de selectividad del CO<sub>2</sub> respecto al N<sub>2</sub> y al O<sub>2</sub> para el PAAG-2 usados en este estudio se muestran en la Tabla III.12.

**Tabla III.11** Propiedades de transporte de PAAG-2 a distintas temperaturas.

Gas	T [°C]	P·10 <sup>13</sup> [cm <sup>3</sup> (STP)·cm·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]	D·10 <sup>7</sup> [cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	S·10 <sup>6</sup> [cm <sup>3</sup> (c.n)·cm <sup>-3</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]
N <sub>2</sub>	25	0,38	0,71	0,53
	60	0,84	3,19	0,26
O <sub>2</sub>	25	1,57	1,52	1,03
	60	2,96	6,27	0,47
CO <sub>2</sub>	25	9,06	0,24	37,7
	60	13,1	1,12	11,2

**Tabla III.12** Permeoselectividades del PAAG-2 y su evolución con la temperatura.

T	P <sub>CO2</sub> /P <sub>O2</sub>	P <sub>CO2</sub> /P <sub>N2</sub>
25	5,8	23,9
60	4,3	15,7

En la tabla anterior puede comprobarse que el transporte del CO<sub>2</sub> se ve priorizado respecto al de N<sub>2</sub> y al de O<sub>2</sub>. Asimismo, puede verse, como cabría esperar, que un aumento de la T tiende a hacer disminuir la permeoselectividad.

En la Figuras III.18 se presentan de forma gráfica los resultados experimentales obtenidos para cada uno de los gases analizados. El intervalo de temperatura estudiado abarca de los 25 °C a los 80 °C. Las tendencias que se observan en estos gráficos son las mismas que se han observado en las dos tablas anteriores.

Se observa que la influencia del gas sobre los coeficientes de transporte es independiente de la temperatura, siguiendo siempre el mismo patrón:

$$P_{N_2} < P_{O_2} < P_{CO_2}; D_{O_2} > D_{CO_2} \approx D_{N_2} \text{ y } S_{O_2} \approx S_{N_2} < S_{CO_2}.$$

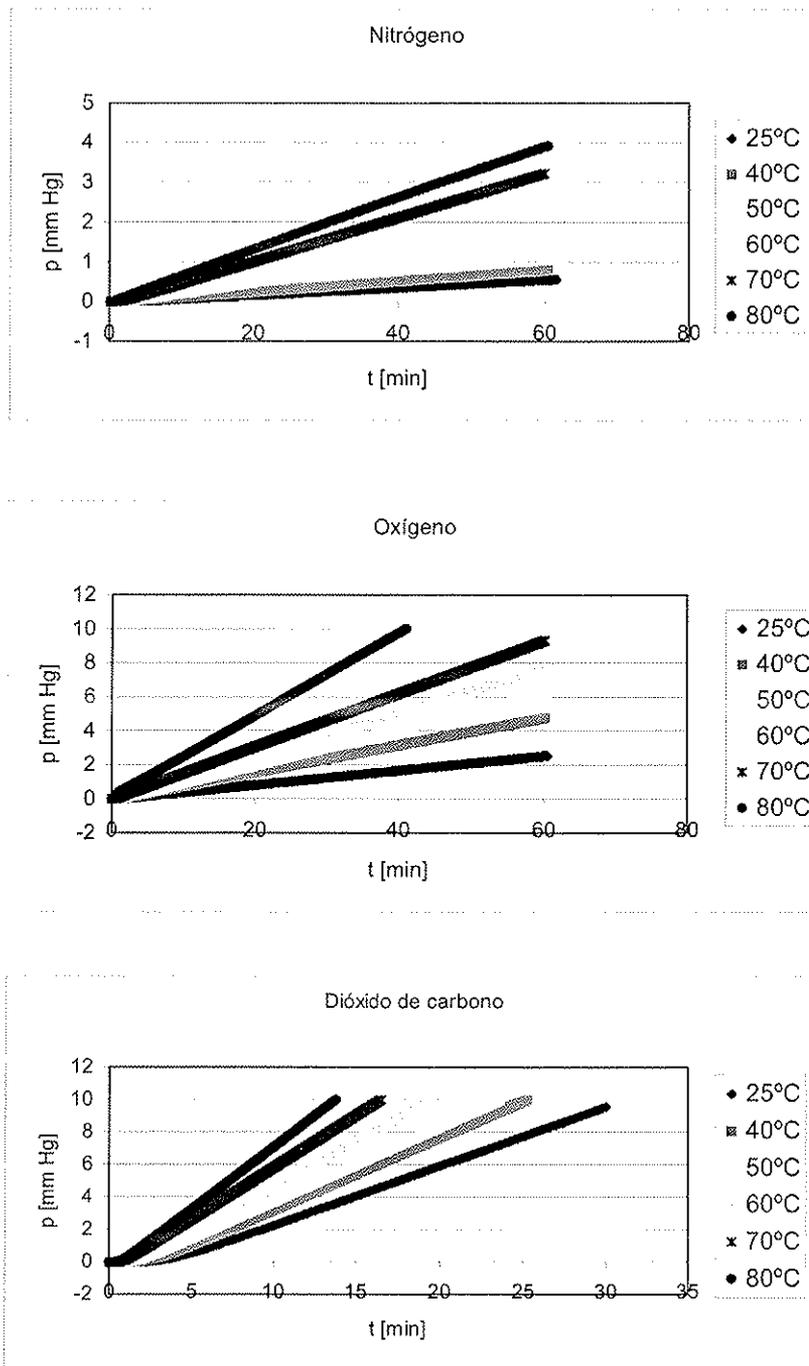


Figura III.18 Evolución de la presión con el tiempo para el PAAG-2 y los diferentes gases a las diferentes temperaturas.

En las Figuras III.19-21 se presenta para el PAAG-2 la dependencia de los coeficientes de transporte P, D y S con la temperatura para los gases N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Estos gráficos son muy similares a los que se encuentran en la literatura como resultado de estudios similares.

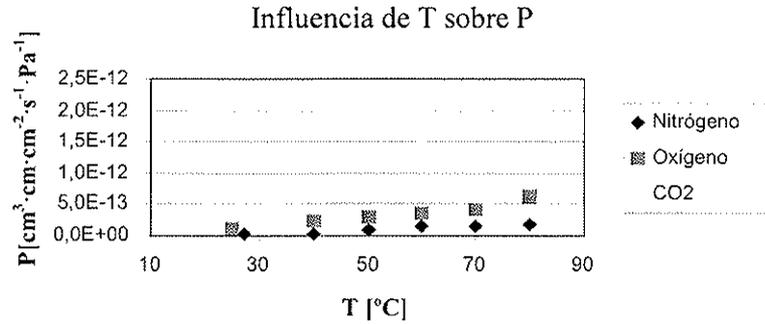


Figura III.19 Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de permeabilidad para el PAAG-2 y los gases N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

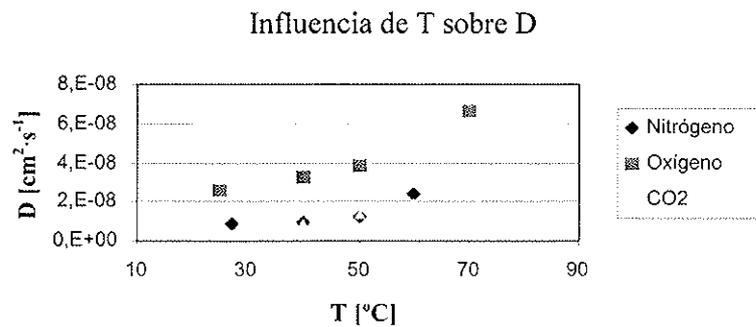


Figura III.20 Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de difusión para el PAAG-2 y los gases N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

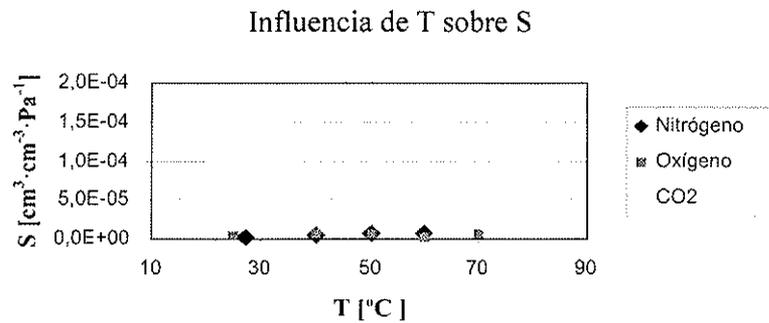


Figura III.21 Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de solubilidad para el PAAG-2 y los gases N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

Con estos gráficos se observa claramente la conclusión apuntada anteriormente respecto al hecho de que la influencia de la naturaleza del gas sobre los coeficientes de transporte es la misma, independientemente de la temperatura a la que se realice la experimentación. Así pues, se obtiene que:  $P_{N_2} < P_{O_2} < P_{CO_2}$ ,  $D_{O_2} > D_{CO_2} \approx D_{N_2}$  y  $S_{O_2} \approx S_{N_2} < S_{CO_2}$ . Evaluando la influencia de la temperatura sobre la permeabilidad, la difusividad y la solubilidad, se concluye que la permeabilidad experimenta un aumento significativo con la temperatura. Esta misma tendencia se observa para la difusividad, mientras que la solubilidad presenta el comportamiento opuesto. Es decir, la solubilidad del polímero a los distintos gases disminuye con el aumento de temperatura.

En la Tabla III.13 se listan las permeoselectividades calculadas a partir de los datos experimentales. Se observa que la tendencia general de evolución es una disminución de la capacidad de separación de los gases a medida que aumenta la temperatura.

**Tabla III.13** Permeoselectividades del PAAG-2 y su evolución con la temperatura.

T	$P_{CO_2}/P_{O_2}$	$P_{CO_2}/P_{N_2}$
25	5,8	23,9
40	5,5	32,9
50	4,4	16,9
60	4,3	15,7
70	4,1	11,6
80	3,2	11,9

En la tabla anterior puede comprobarse que el transporte del  $CO_2$  se ve priorizado respecto al de  $N_2$  y al de  $O_2$ . Asimismo, puede verse, como cabría esperar, que un aumento de la T tiende a hacer disminuir la permeoselectividad.

Presuponiendo que las membranas experimentadas de PAAG-2 son sistemas homogéneos, el transporte de gases a través de películas puede ser descrito como un proceso de energías de activación, donde los coeficientes de transporte dependen de la temperatura siguiendo la ley de Arrhenius, dada por la siguiente ecuación (Soney y Sabu, 2001):

$$X = X_0 \cdot \exp \left( - \frac{E_x}{RT} \right) \quad \text{Ec. 3.3}$$

siendo X el coeficiente de permeabilidad P, de difusividad D o de solubilidad S;  $X_0$  el factor pre-exponencial,  $E_x$  la energía de activación expresada en kcal/mol, T la temperatura de trabajo y R la constante de los gases expresada en cal/(K·mol) [R = 1,987 cal/(K·mol)]. Teniendo en cuenta esto, pueden escribirse las ecuaciones siguientes:

$$P = P_0 \cdot \exp \left( - \frac{E_P}{RT} \right) \quad \text{Ec. 3.4}$$

$$D = D_0 \cdot \exp \left( - \frac{E_D}{RT} \right) \quad \text{Ec. 3.5}$$

$$S = S_0 \cdot \exp \left( - \frac{\Delta H_S}{RT} \right) \quad \text{Ec. 3.6}$$

siendo  $\Delta H_S$  el calor de solución.

Hay que tener en cuenta que los coeficientes P y D son coeficientes determinados experimentalmente, mientras que el coeficiente S es un coeficiente no experimental, calculado a partir de los dos anteriores como el cociente P/D. Por esta razón  $\Delta H_S$  no se ha calculado a partir del ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Arrhenius, método utilizado para determinar las energías de activación  $E_P$  y  $E_D$ , sino que se ha calculado a partir de la Ecuación 3.7, obtenida como resultado de calcular S como P/D y sustituyendo P y D por las Ecuaciones 3.4 y 3.5, respectivamente.

$$\Delta H_S = E_P - E_D \quad \text{Ec. 3.7}$$

Las energías de activación asociadas a los procesos de permeación y de difusión se han determinado mediante gráficos semilogarítmicos, representando  $\ln X$  respecto  $1/T$  tal y como puede verse en las siguientes figuras. A efectos de escala se ha tomado como variable independiente  $1000/T$ . Con ello se ha conseguido mejorar la visualización del gráfico, sin afectar en modo alguno los cálculos posteriores.

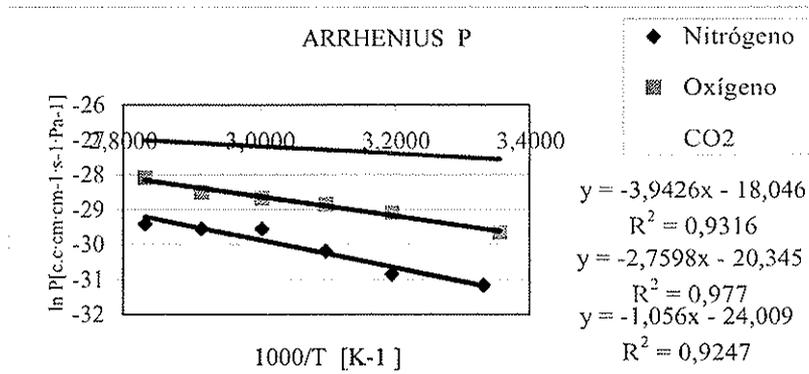


Figura III.22 Gráfico de Arrhenius para el coeficiente de permeabilidad P para el CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Las líneas de tendencia están ordenadas en el mismo orden representado en la leyenda de la gráfica.

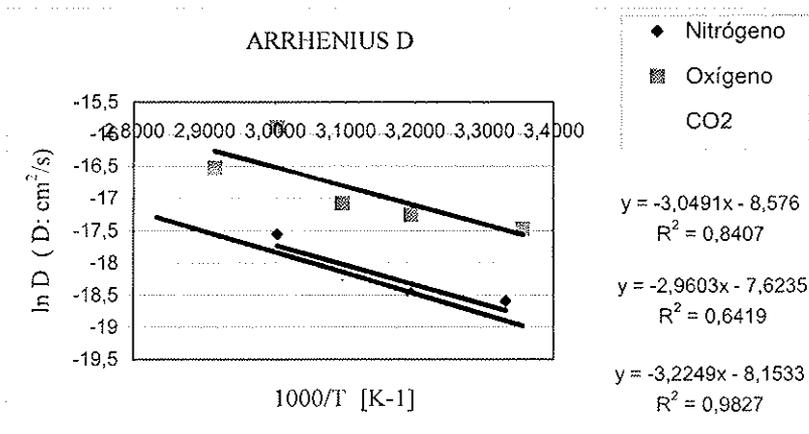


Figura III.23 Gráfico de Arrhenius para el coeficiente de difusividad D para el CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Las líneas de tendencia están ordenadas en el mismo orden representado en la leyenda de la gráfica.

Los valores de  $E_p$  y  $E_D$  obtenidos a partir de las gráficas anteriores son comparados en la Tabla III.14.

Tabla III.14 Energías de activación para el PAAG-2.

Gas	$E_p$ [kcal/mol]	$E_D$ [kcal/mol]	$\Delta H_s^a$ [kcal/mol]
CO <sub>2</sub>	2,098	6,408	-4,310
O <sub>2</sub>	5,484	5,882	-0,398
N <sub>2</sub>	7,834	6,059	1,775

<sup>a</sup> Calor de solución, calculado según la Ecuación 3.7.

Se observa que los valores de  $E_p$  y  $E_D$  siguen las tendencias:  $E_p(N_2) > E_p(O_2) > E_p(CO_2)$  y  $E_D(CO_2) > E_D(N_2) > E_D(O_2)$ . El calor de solución, por su parte, sigue la misma tendencia que  $E_p$ :  $\Delta H_S(N_2) > \Delta H_S(O_2) > \Delta H_S(CO_2)$ . Este comportamiento se ha encontrado en la bibliografía para otros polímeros. Se comprueba también lo que ya se ha venido viendo con anterioridad en el transcurso de dicho trabajo, que el transporte más favorable es el del  $CO_2$ , pues es el que muestra una energía de activación más baja.

### 3. Estudio de la influencia de la presión en la cámara de alta presión

Para analizar la influencia de la presión en la cámara de alta, se realizaron una serie de ensayos de permeabilidad a diferentes presiones, tomando como polímero representativo el PAAG-2 y como gas de estudio el nitrógeno. Las presiones ensayadas fueron: 1, 2, 4 y 8 bar. En la Figura III.24 se presentan los resultados obtenidos con este estudio.

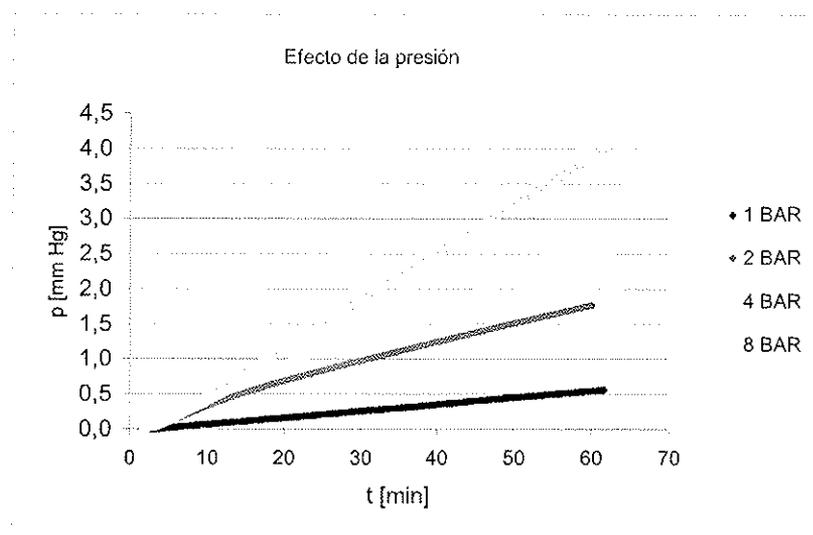


Figura III.24 Efecto de la presión sobre los coeficientes de transporte.

En la figura se observa que a medida que aumenta la presión de trabajo, aumenta también, de forma proporcional, la pendiente. En la Tabla III.15 se hallan tabulados los valores de las pendientes, así como los correspondientes valores del coeficiente de permeabilidad  $P$ . Se observa que la permeabilidad se mantiene prácticamente constante, sin verse influenciada por la presión en la cámara de alta presión. Respecto a los otros dos coeficientes de transporte no puede decirse demasiado ya que hay pocos valores disponibles. Aun así vale la pena apuntar

que el coeficiente D presenta una leve disminución al aumentar la presión, mientras que S aumenta ligeramente, dado que la permeabilidad se mantiene prácticamente constante.

**Tabla III.15** Efecto de la presión de la cámara de alta sobre la permeabilidad..

Experimento [n°]	Presión cámara alta [bar]	Pendiente experimento [mm Hg/min ]	Coefficiente permeabilidad [cm <sup>3</sup> (C.N.)·cm·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]
1	1	0,0096	2,898E <sup>-14</sup>
2	2	0,0272	4,184E <sup>-14</sup>
3	4	0,0387	2,977E <sup>-14</sup>
4	8	0,0681	2,626E <sup>-14</sup>

## IV. CONCLUSIONES

### IV.1 Poliésteres

1. Se han sintetizado los polímeros poli(etilen isoftalato) y poli(etilen *terc*-butil isoftalato) en un proceso de dos etapas, esterificación y policondensación.
  - a) Se obtienen pesos moleculares promedio en número superiores a 50000, y polidispersidades iguales o inferiores a 2. El tamaño del polímero viene limitado por la existencia de depolimerización en la etapa de policondensación.
  - b) Los contenidos en dietilenglicol son inferiores al 2.5 %mol.
2. La incorporación del grupo *terc*-butilo en la posición *meta* del anillo aromático de las cadenas poliisofálticas altera parcialmente el comportamiento térmico del poliéster.
  - a) Aumenta la temperatura de transición vítrea  $\sim 30$  °C.
  - b) No se altera significativamente la temperatura de fusión ni la “cristalizabilidad”, ni tampoco disminuye la estabilidad térmica.
3. El PEI presenta mejores propiedades barrera que el PET a presión atmosférica y temperatura ambiente. Sin embargo, el PE<sup>t</sup>BI y los copolímeros PET<sup>t</sup>BI son más permeables que el PET.
  - a) En todos los poliésteres el orden de permeabilidad de los diferentes gases es:  $P_{N_2} < P_{O_2} < P_{CO_2}$ .
  - b) Los coeficientes de solubilidad y difusión presentan las mismas tendencias en los distintos polímeros, dependiendo respectivamente del peso y del diámetro molecular de la molécula penetrante:  $D_{O_2} > D_{CO_2} \approx D_{N_2}$  y  $S_{O_2} \approx S_{N_2} < S_{CO_2}$ .
  - c) La incorporación de unidades *terc*-butil isoftálticas a la cadena de PET proporcionan un aumento en la permeabilidad, siendo ésta mayor cuanto mayor es la proporción de unidades incorporadas.
  - d) Las permeoselectividades ideales no varían significativamente con la proporción de unidades *terc*-butil isoftálticas.
  - e) El PE<sup>t</sup>BI es 20 veces más permeable que el PEI, con una permeoselectividad ideal similar a la del PET.

4. Las cadenas poliisoftálicas presentan una conformación y una movilidad muy diferentes a las politereftálicas, movilidad que se reduce aún mas cuando se introduce el grupo terc-butilo en la unidad isoftálica. Este hecho se refleja en la temperatura vítrea y en las propiedades de transporte de gases.

#### IV.2 Poliglutamatos

1. La permeabilidad de los poliglutamatos es del orden de  $1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3(\text{C.N.}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . Comparando los dos poliglutamatos estudiados entre sí y éstos con los poliésteres, se concluye que:
  - a) El poli( $\alpha$ -n-octadecil  $\gamma$ -glutamato), PAAG-18, es más permeable, aproximadamente el doble, que el poli( $\alpha$ -etil  $\gamma$ -glutamato) o PAAG-2.
  - b) El penetrante difunde mejor en el PAAG-18, pero se solubiliza pero en él. Es decir,  $D(\text{PAAG-18}) > D(\text{PAAG-2})$ , y  $S(\text{PAAG-2}) > S(\text{PAAG-18})$ .
  - c) Los poliglutamatos presentan peores propiedades barrera que los poliésteres.
2. La influencia de la naturaleza del gas es siempre la misma y coincide con la observada para los poliésteres:
  - a) Coeficiente de permeabilidad:  $P_{\text{N}_2} < P_{\text{O}_2} < P_{\text{CO}_2}$ .
  - b) Coeficiente de difusividad:  $D_{\text{O}_2} > D_{\text{CO}_2} \approx D_{\text{N}_2}$ .
  - c) Coeficiente de solubilidad:  $S_{\text{O}_2} \approx S_{\text{N}_2} < S_{\text{CO}_2}$ .
3. El estudio de la influencia de la temperatura sobre las propiedades de transporte del PAAG-2 muestra que:
  - a) Un aumento de temperatura produce un aumento de la permeabilidad y la difusividad, pero una disminución de la solubilidad.
  - b) La permeoselectividad disminuye a medida que aumenta la temperatura, o sea que la capacidad de separación de gases es menor a temperaturas elevadas.

- c) El transporte de gases sigue la ley de Arrhenius descrita por  $X = X_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_x}{RT}\right)$ . Los valores de  $E_p$  y  $\Delta H_s$  para el  $\text{CO}_2$  son mucho más bajos que para los otros dos gases, lo que quiere decir que estos dos mecanismos se ven más favorecidos en el  $\text{CO}_2$  que en el  $\text{O}_2$  y el  $\text{N}_2$ .
4. En las condiciones estudiadas, la permeabilidad no depende de la presión en la cámara de alta presión.

# Estudio sistemático de propiedades de transporte de gases en la fabricación de envases para alimentos conservados en atmósferas controladas

## RESUMEN

El estudio del transporte de gases a través de membranas poliméricas es muy importante para poder diseñar materiales de envase para conservar adecuadamente una gran variedad de productos existentes en el mercado. El objetivo de este trabajo ha consistido en estudiar las propiedades de transporte de nuevos polímeros. Los polímeros estudiados se pueden agrupar en dos grandes grupos: los polímeros de la familia del poli(etilen tereftalato) o PET y la familia de las poliamidas, dos familias de polímeros con gran interés comercial. Dentro de la familia del PET se han estudiado los siguientes materiales poliméricos: el poli(etilen tereftalato)-co-poli(etilen *terc*-butil iosftalato) o PET'BI, un copolímero del PET, y sus respectivos homopolímeros: el PET, como material de referencia, y el poli(etilen 5-*terc*-butil iosftalato) o PEtBI; y el poli(etilen isoftalato) o PEI, un isómero constitucional del PET. Dentro de la familia de las poliamidas, se han estudiado dos ésteres alquílicos del ácido poli( $\gamma$ -glutámico): el poli( $\alpha$ -etil  $\gamma$ -glutamato), abreviado como PAAG-2, y el poli( $\alpha$ -n-octadecil  $\gamma$ -glutamato), abreviado como PAAG-18.

Para todos los polímeros antes mencionados se han determinado sus propiedades de transporte: el coeficiente de permeabilidad P, el coeficiente de difusividad D y el coeficiente de solubilidad S, para tres gases: el nitrógeno, el oxígeno y el dióxido de carbono. El dispositivo experimental utilizado ha sido un permeómetro, diseñado por el propio grupo de investigación, que ha sido optimizado y puesto a punto para trabajar a temperaturas superiores a la temperatura ambiental. Esto ha sido necesario para poder realizar el estudio del efecto de la temperatura sobre dichas propiedades. Este tipo de estudio sólo se ha realizado para uno de los materiales, el PAAG-2, para el cual se ha estudiado también el efecto que ejerce la presión, así como la influencia de la naturaleza del gas, parámetro que ha sido evaluado para el resto de materiales.

Los resultados del estudio realizado han puesto de manifiesto unas tendencias generales en cuanto al efecto del tipo de penetrante sobre los coeficientes de transporte. Para todos los polímeros se ha encontrado que:  $P_{N_2} < P_{O_2} < P_{CO_2}$ ,  $D_{O_2} > D_{CO_2} \approx D_{N_2}$  y  $S_{O_2} \approx S_{N_2} < S_{CO_2}$ .

En los poliésteres se observa que el PEI es el polímero que presenta una permeabilidad menor, seguido del PET, los copoliésteres PET'BI y el PE'BI. La incorporación del grupo *terc*-butilo en la cadena, aumenta la permeabilidad, sin verse alterada la permeoselectividad ideal, la cual se mantiene en valores similares a la del PET, para los gases estudiados.

En el caso de las poliamidas, se observa que estos polímeros son más permeables que los poliésteres y, en particular, el PAAG-18 es el que presenta mayor permeabilidad. También se observa que los penetrantes se difunden mejor en este polímero que en el PAAG-2, aunque se solubilizan peor. Por otro lado, se obtiene que un aumento de temperatura produce un aumento de permeabilidad y una disminución en la capacidad de separación de los gases. Por último decir que la influencia de la temperatura puede describirse satisfactoriamente por Arrhenius.