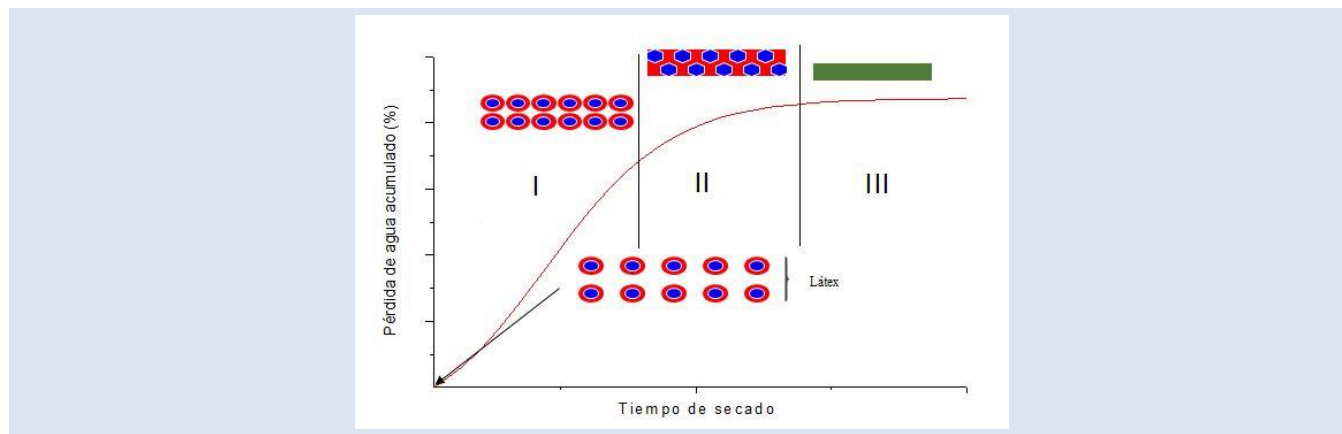


## COMPARACIÓN DE PERMEABILIDADES DE LAS PELÍCULAS DE POLÍMEROS PS/PAB SINTETIZADAS POR POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN Y EMULSIÓN

Mercedes Puca Pacheco<sup>1\*</sup>, María Guadalupe Neira Velázquez<sup>2</sup>, Gonzalo Canché Escamilla<sup>3</sup>

1: Departamento de Ingeniería Industrial y Comercial, Universidad San Ignacio de Loyola, Av. La Fontana No 550, Lima 12, Perú. 2: Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo, No. 140, Col. San José de los Cerritos, CP. 25294, Saltillo, Coahuila, México. 3: Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Calle 143, No. 130, CP 97200, Mérida, Yucatán, México

\* e-mail: mpucap@hotmail.com



## RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado la permeabilidad de películas poliméricas que presentaron un núcleo y coraza compuesto por poliestireno y poli(acrilato de butilo) respectivamente, en proporción 40:60. Se realizó mediciones de coeficientes de permeabilidad a películas de polímero núcleo-coraza PS/PBA = 40/60 empleando la Cámara de Permeación "Voyager". Los gases permeados fueron, nitrógeno, oxígeno, metano y dióxido de carbono, a una temperatura de 35°C y presiones de 2 y 4 atmósferas. De acuerdo a los resultados obtenidos, las permeabilidades de las películas empleando látex obtenido por polimerización en microemulsión fueron menores respecto a las obtenidas usando látex de polímeros núcleo-coraza obtenidos por polimerización en emulsión, y esto se debe a que mediante la polimerización en microemulsión se obtuvo nanopartículas de menor diámetro respecto a los obtenidos por emulsión. Asimismo, se encontró una relación directa entre el coeficiente de permeabilidad de los gases con las temperaturas críticas de los gases.

*Palabras clave:* Permeabilidad, películas poliméricas, polimerización.

## PERMEABILITIES COMPARISON OF POLYMER FILM PS/PBA SYNTHESIZED BY POLYMERIZATION IN EMULSION AND MICROEMULSION

## ABSTRACT

In this work we have studied the permeability of polymer films that had a core and shell composed by polystyrene and poly (butyl acrylate) in a mass relation of 40 and 60, respectively. Permeability coefficient measurements were made in the Permeation Chamber "Voyager". The permeated gases were nitrogen, oxygen, methane and carbon dioxide at a temperature of 35 °C and pressures of 2 and 4 atmospheres. According to the results, the permeabilities of the films using latex obtained by polymerization in microemulsion were lower compared to those obtained using latex core-shell polymer obtained by emulsion polymerization and this is due to that smaller diameter nanoparticles were obtained by microemulsion polymerization than those obtained by emulsion. Also, a direct relationship between the coefficient of permeability of gases with critical temperatures of the gases was found.

*Keywords:* permeability, polymeric films, polymerization.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros núcleo/coraza combinan las propiedades de dos polímeros distintos, uno rígido y otro ahulado [1]. Estos polímeros son obtenidos en un proceso de dos etapas: en la primera etapa se prepara la semilla de uno de los polímeros mientras que en la segunda etapa se agrega el otro monómero (y con frecuencia también se agrega pequeñas cantidades de un monómero funcionalizado para impartir mejores propiedades), el cual (o los cuales) forma(n) la coraza. El obtener este tipo de estructura, es muy importante ya que se puede lograr un efecto de sinergismo empleando dos polímeros con distintas propiedades.

Cabe recalcar que el empleo de partículas núcleo/coraza ayuda en la formación de película por la interdifusión de las cadenas poliméricas y que es una alternativa al empleo de solventes orgánicos, los cuales frecuentemente se adicionan en pequeñas cantidades a los látex para promover la formación de película, pero que debido a su toxicidad y por razones ecológicas, se ha prohibido su empleo [2].

Hay dos fenómenos principales durante el proceso de formación de la película, tales como la evaporación y deformación de las partículas poliméricas. Es necesario tener en cuenta que si la temperatura de filmificación es demasiado alta, la deformación de la partícula es más rápido que la evaporación, la cual causa la formación de burbujas en la película polimérica, pero si la temperatura de filmificación es demasiado baja o cerca a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), las partículas necesitarían más tiempo para coalescer [3]. Por tanto, la solución es formar las películas a una temperatura en el rango de 10-20 °C más alto que la  $T_g$  de los polímeros presentes. En este experimento se tuvo que trabajar a una temperatura de formación de película de 25 °C; es decir, a una temperatura mayor de la temperatura de transición vítrea del poli(acrilato de butilo) ( $T_g = -50^\circ\text{C}$ ), pero menor que la temperatura de transición vítrea del poliestireno ( $T_g = 100^\circ\text{C}$ ), para evitar inversión de la coraza; es decir, se mantenga la estructura núcleo-coraza, aunque el núcleo fue entrecruzado para evitar la interpenetración de las cadenas desde la coraza hacia el núcleo.

Entre las aplicaciones de los polímeros núcleo-coraza se encuentra los recubrimientos (pinturas), adhesivos, manufactura de papel y tela y

modificadores de impacto [4]. Por otra parte, la permeabilidad es una propiedad que tiene gran importancia en la utilización de los plásticos del sector envase; por ejemplo, en láminas, películas y envases. En la mayoría de los casos se requiere que los materiales plásticos eviten el paso de determinados gases como el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y otros. Además, el estudio del transporte de especies en sistemas poliméricos tienen un gran relevancia para diferentes aplicaciones [5,6].

Por ello, el estudio de las propiedades de permeabilidad es fundamental para preveer las atmósferas que se pueden obtener cuando un plástico es utilizado para almacenar productos naturales vivos que presentan tasa respiratoria. En particular, es necesario conocer las permeabilidades de los plásticos ya que permiten realizar diseños de envases que pueden ser usados en alimentos, como membranas de separación gaseosa o en recubrimientos anticorrosivos [5,6]. La permeación de un gas a través de una membrana polimérica tiene lugar en tres etapas: La disolución de un gas en la interfase membrana-disolución, la difusión de un gas a través de la membrana polimérica y la aparición del gas en la interfase opuesta de menor concentración. [7,8,9]

Por ello, el presente estudio permite dar a conocer que obteniendo partículas de polímero núcleo/coraza de tamaños de diámetro de partícula menores de 50 nm, éstas presentan menor permeabilidad frente a gases, comparado con las películas poliméricas preparadas a partir del látex, obtenidas por polimerización en emulsión; es decir, el tamaño de partícula influye notoriamente sobre la permeabilidad frente a los gases estudiados como el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2$ .

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales y reactivos

El estireno (St) con una pureza de 99%, adquirido de Scientific Polymer Products (SPP), fue pasado a través de una columna de intercambio iónico (TR-7 de Scientific Polymer Products) para eliminar el inhibidor (t-butilcatecol). El acrilato de butilo (BuA) con una pureza de 99%, adquirido de Scientific Polymer Products (SPP), fue pasado a través de una columna de intercambio iónico (HR-4 de Scientific Polymer Products) para eliminar el inhibidor (metiléster de hidroquinona). El agente entrecruzante y compatibilizante empleado fue el

metacrilato de alilo (ALMA) de Aldrich con una pureza del 98%. El bromuro de potasio (KBr) provenía de Scientific Polymer Product con una pureza de 99.3%. El fosfito de dibutilo con una pureza de 96% fue adquirido de Aldrich. Como surfactantes se emplearon el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), con una pureza del 99%, y el Bromuro Dodeciltrimetil amonio (DTAB) con una pureza del 98% y fueron adquiridos de Aldrich. Como sales se emplearon el bromuro de potasio (KBr) y el Fosfito de dibutilo (DBP). Como iniciadores se utilizó el persulfato de potasio (KPS) con una pureza de 99%, y el dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (V-50) con una pureza de 99.5% de Wako Pure Chemical Industries. Como inhibidor de la reacción se usó hidroquinona (HQ) con una pureza de 99.5% de Productos Químicos Monterrey S.A.

## 2.2 Síntesis de los polímeros núcleo –coraza

La reacción se llevó a cabo mediante un proceso de polimerización en dos etapas: Para la obtención del látex con diámetro más pequeño se empleó la técnica de polimerización en microemulsión en presencia de sales, tales como una inorgánica como el bromuro de potasio (SI) y una sal orgánica como el fosfito de dibutilo (SO), y por otra parte, sin sal (SS), donde en estos tres casos se empleó 4 g de estireno para la formación del núcleo y 6 g de acrilato de butilo para la formación de la coraza.

Por otra parte, se llevó a cabo la polimerización en emulsión para la obtención de 10 y 20% de contenido de sólidos, la cuál está codificada como E10 y E20 respectivamente.

### 2.2.1 Síntesis de los polímeros núcleo –coraza por polimerización en microemulsión

#### 2.2.1.1 Primera etapa (formación del núcleo)

Las reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo a 60 °C en un reactor de tres bocas de 250 ml. Primero se disolvió 14.4 g DTAB en 81.6 g de agua bidestilada (con o sin sal) y luego se añadió 4 g de estireno y 0.04 g de metacrilato de alilo (ALMA). Para dar inicio a la reacción se agregó el V-50 (iniciador). Para mantener una atmósfera inerte, se burbujeó N<sub>2</sub> durante la reacción. La reacción tuvo una duración de 1 hora (ver figura 1).

A continuación se muestran las composiciones (% en peso) de las microemulsiones tipo o/w (aceite/agua) empleadas para la polimerización:

- Microemulsión sin sal (SS): 4.0% St/14.4% DTAB/ 81.6 %H<sub>2</sub>O.
- Microemulsión con sal inorgánica (SI): 4.0% St/14.4% DTAB/81.6 % solución acuosa 1 M de KBr.
- Microemulsión con sal orgánica (SO): 4.0% St/14.4% DTAB/2.38% DBP/79.22% H<sub>2</sub>O.

#### 2.2.1.2 Segunda etapa (formación de la coraza)

Al látex obtenido en la primera etapa, se adicionó 6 g de acrilato de butilo y 0.06 g de ALMA (agente entrecruzante) para la formación de la coraza. Esta segunda etapa tuvo una duración de 1 hora.

### 2.2.2 Síntesis de los polímeros núcleo – coraza por polimerización en emulsión

#### 2.2.2.1 Primera etapa (formación de núcleo)

En primer lugar se disolvió 1 g de CTAB; 88.9 g agua bidestilada; 10 g de estireno y 0.1 g de ALMA para obtener la emulsión, la cual fue también mantenido en agitación constante de 450 rpm y en ambiente inerte mediante burbujeo con gas nitrógeno y luego se agregó 0.1 g de persulfato de amonio (iniciador) para iniciar la reacción. Esta primera etapa tuvo una duración de 1 hora.

#### 2.2.2.2 Segunda etapa (formación de la coraza)

Al látex formado en la primera etapa se le agregó 15 g de acrilato de butilo, la cual se dosificó a una velocidad de adición de 1.17 g/min, y una vez terminado la dosificación, se dejó reaccionar durante 3 horas para evitar que quede monómero residual y así se obtengan altas conversiones (ver figura 2).

De la misma forma se llevó a cabo para la obtención del látex con un contenido de sólidos de 20 % en la semilla a base de poliestireno, luego fue diluida hasta un contenido de sólidos del 10% y adicionado 15 g de acrilato de butilo para la formación de la coraza.

## 2.3 Formación de la película

La formación de la película se llevó a cabo empleando látex de polímeros PSt/PAB con composición 40/60 con un contenido de alrededor del 20% de sólidos que fueron concentrados a partir de los látex con bajo contenido de sólidos obtenidos mediante polimerización en microemulsión.

Para ello a los látex obtenidos con bajo contenido de sólidos se le eliminó previamente el tensioactivo y

las sales mediante lavados usando una celda de ultrafiltración, fueron concentrados por evaporación mediante agitación, hasta alcanzar la concentración

de alrededor del 20%. Para obtener las películas los látex se vertió en cajas petri y se secó a 25°C durante 5 días.

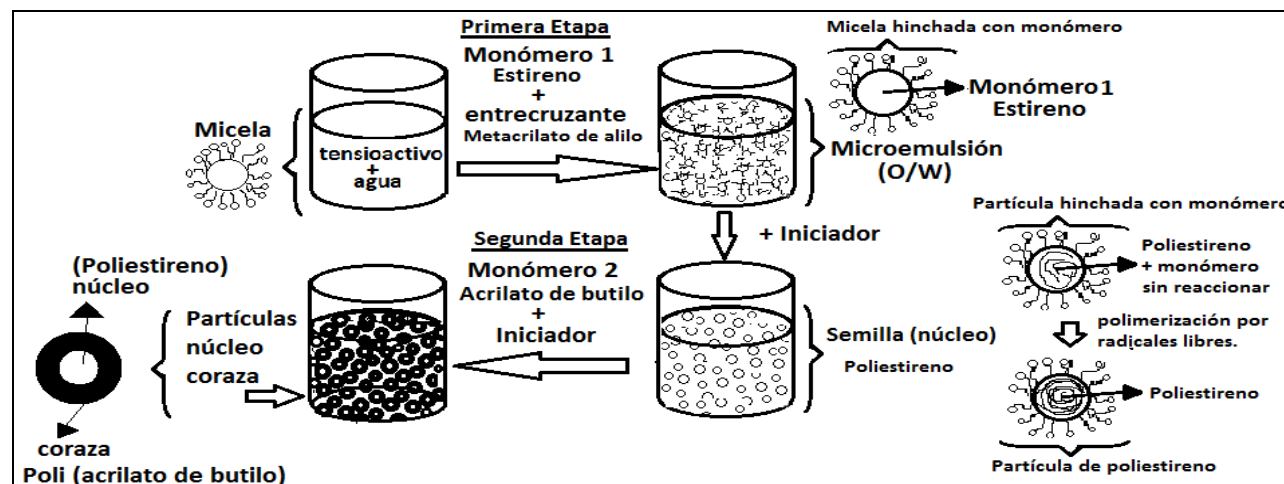


Figura 1. Proceso de síntesis de polímeros núcleo –coraza sintetizado por polimerización en microemulsión.

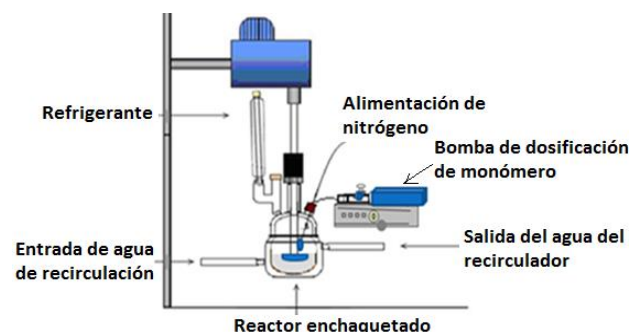


Figura 2. Diagrama del sistema empleado en las reacciones de polimerización en emulsión.

## 2.4 Caracterización

Las mediciones de tamaños de partículas se realizaron en un dispersor Malver 4700 equipado con un láser de He-Ne con una longitud de onda de 664 nm y una potencia de 60 mW. Se trabajó a 25 °C con un ángulo fijo de 90° y aperturas de 100, 200 y 300. Los látex originales fueron diluidos, dependiendo de la concentración del mismo con agua de grado HPLC filtrada mediante un filtro de 0.2 µm.

Los pesos moleculares de los polímeros obtenidos se determinaron en un cromatógrafo de permeación en gel Perkin Elmer modelo LC 30 RI, equipado con un fotómetro láser Dawn F De Wyatt Technology, y se utilizó el tetrahidrofurano (THF) grado

cromatográfico de Merck, como fase móvil.

La determinación de las transiciones vítreas ( $T_g$ ) se midieron empleando un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments modelo Q100. Las corridas se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura de -80 a 150 °C mediante un sistema de enfriamiento. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min. La cantidad de muestra empleada fue entre 9 y 12 mg y se usaron crisoles de aluminio de TA Instruments.

Para observar la morfología de las partículas de polímero en el microscopio electrónico de transmisión JEOL CX-100; el látex fue teñido con ácido fosfotúngstico (PTA) de Electrón Microscopy Sciences.

Se realizó mediciones de coeficientes de permeabilidad a películas de polímero núcleo-coraza PS/PBA = 40/60. Las películas poliméricas presentaron un espesor de  $20 \pm 0.1$  micrones. Los gases permeados fueron, nitrógeno, oxígeno, metano y dióxido de carbono, a una temperatura de 35°C y presiones de 2 y 4 atmósferas.

Las mediciones fueron realizadas en la Cámara de Permeación “Voyager” y el método utilizado para determinar la constante de permeabilidad, P, se basa en la medición del incremento de la presión con el tiempo sobre la parte de aguas debajo de la membrana a volumen constante, bajo condiciones donde el diferencial de presión entre la sección de

aguas arriba y aguas debajo de la membrana permanece constante.

El coeficiente de permeabilidad, P, está dado, en este tipo de medición, por la ecuación (1):

$$P = \frac{VIR^N}{ART_p} \left[ \frac{dp}{dt} \right] \quad (1)$$

Donde:

V: Volumen de expansión del gas perneado, (cm<sup>3</sup>),

A: Área de la membrana, (cm<sup>2</sup>),

RN: Corrección del volumen que ocupa un mol de gas en condiciones estándar, (STP, 76 cmHg, 25°C),

1 mol = 22,415 cm<sup>3</sup> (STP).

La unidad convencional para expresar la permeabilidad es el Barrer, donde:

$$1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$$

La permeabilidad P<sub>1</sub> mide la velocidad de transporte de la especie permeante 1 en estado estable y es definido como sigue:

$$P_1 = \frac{\bar{N}_1 l}{p_1^u - p_1^d} \quad (2)$$

En donde  $\bar{N}_1$  es el flujo molar de la especie 1 en una película polimérica de espesor *l*, y la diferencia en presiones parciales ( $p_1^u - p_1^d$ ) entre las fases aguas arriba y aguas abajo, es la fuerza motriz del proceso [10, 11].

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la Tabla 1 se reporta las conversiones obtenidas al final de la primera y segunda etapa, donde en la primera etapa se obtuvo conversiones mayores que el 89 %, lo cual indica que la probabilidad de que se formen copolímeros de PS-PAB durante la segunda etapa, es muy baja.

La Tabla 1 también muestra los diámetros promedio de las partículas al final de la primera y segunda etapa de síntesis de los polímeros núcleo-coraza. En esta tabla se puede observar que los diámetros promedio de las partículas al final de la segunda etapa son mayores que los de la primera etapa. Este crecimiento de las partículas sugiere que el monómero agregado en la segunda etapa polimeriza

sobre la semilla para formar la coraza. Sin embargo, el incremento del diámetro no descarta la formación de otras morfologías o la formación de nuevas partículas de homopolímero.

Para estimar la cantidad del segundo monómero que se incorpora sobre las semillas, se comparó el tamaño de partícula experimental con el valor esperado. Se supuso que (i) todo el monómero que reaccionaba en la segunda etapa se incorporaba en las partículas (núcleo) de manera uniforme, (ii) todas las partículas son del mismo tamaño y (iii) no se forman nuevas partículas. El diámetro de partícula del polímero núcleo/coraza se estimó usando las siguientes ecuaciones:

$$v_1 = \frac{4\pi r_1^3}{3} = \frac{\pi d_1^3}{6} \quad (3)$$

$$v_2 = \frac{\pi d_2^3}{6} \quad (4)$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{d_1^3}{d_2^3} = \frac{m_1 C_1 / \rho_1}{\left( \frac{m_1 C_1}{\rho_1} + \frac{m_2 C_2}{\rho_2} \right)} \quad (5)$$

donde: d<sub>1</sub> y d<sub>2</sub> son los diámetros de la semilla y de la partícula núcleo/coraza, respectivamente; v<sub>1</sub> y v<sub>2</sub> son los volúmenes de la semilla (núcleo) y de la partícula núcleo/coraza (segunda etapa); m<sub>1</sub> y m<sub>2</sub> son las masas del núcleo y de la partícula núcleo/coraza; d<sub>1</sub> es el diámetro de partícula del núcleo (experimental) y d<sub>2</sub> es el diámetro de partícula núcleo/coraza; C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> son las conversiones experimentales en la primera etapa, y en la segunda etapa, respectivamente; y ρ<sub>1</sub> y ρ<sub>2</sub> son las densidades del polímero en el núcleo y en la coraza, respectivamente (1.06 g/cm<sup>3</sup> para PSt y 1.08 g/cm<sup>3</sup> para PAB).

$$d_2 = \sqrt[3]{\frac{d_1^3 \cdot \left( \frac{m_1 C_1}{\rho_1} + \frac{m_2 C_2}{\rho_2} \right)}{m_1 C_1 / \rho_1}} \quad (6)$$

Dentro del error experimental y con las consideraciones hechas, los valores de los diámetros calculados y medidos son similares en la mayoría de los casos, indicando que casi todo el monómero adicionado en la segunda etapa se incorporaba sobre las semillas.

En la Tabla 2 se reporta los pesos moleculares

promedio en peso y en número obtenidos al final de la reacción. En general, los valores obtenidos son altos. También se puede apreciar que los pesos moleculares obtenidos cuando se utilizó la sal inorgánica son similares a los de los polímeros obtenidos sin utilizar sal y sus altos valores indica que la terminación de crecimiento de cadena es por transferencia a monómero. Sin embargo, cuando se utilizó la sal orgánica los pesos moleculares disminuyeron, lo cual sugiere otro mecanismo

adicional de terminación, que podría ser transferencia de cadena al DBP. Sin embargo, ésta hipótesis no se investigó. Asimismo, se obtuvieron mayores valores de pesos moleculares del poliestireno sintetizado mediante polimerización en microemulsión (sin sal (SS); sal orgánica (SO) y Sal inorgánica (SI)), comparado con los sintetizados mediante polimerización en emulsión (E10).

**Tabla 1.** Diámetro de partícula y conversiones en cada etapa de la síntesis de polímeros PS/PAB = 40/60 obtenidos mediante polimerización en microemulsión y en emulsión.

Películas de polímeros Núcleo - coraza (PS/PAB=40/60)	Diámetro de partícula (Dn)			Conversión Xf (%)	
	1ra Etapa	2da Etapa	Diámetro Calculado (2da Etapa)	1ra Etapa	2da Etapa
Sal orgánica (SO)	24,3 ± 1,1	28,3 ± 2,2	32,9	93,0	93,0
Sal inorgánica (SI)	23,5 ± 0,9	29,0 ± 1,5	31,9	89,0	92,0
Sin sal (SS)	27,1 ± 0,8	30,7 ± 2,1	36,4	99,0	96,0
E10	59,3 ± 2,2	74,4 ± 4,6	79,1	96,0	89,6
E20	69,5 ± 3,1	85,5 ± 5,5	93,2	98,0	94,0

**Tabla 2.** Pesos moleculares de muestras de poliestireno obtenido por polimerización en microemulsión, en presencia de sal orgánica (SO), sal inorgánica (SI) y sin sal (SS) y mediante polimerización en emulsión (E10).

Poliestire	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	I <sub>d</sub>
Sal orgánica (SO)	2'034,193	1'707,745	1.19
Sal inorgánica (SI)	2'665,214	2'287,110	1.17
Sin sal (SS)	2'628,403	2'325,636	1.13
E 10	1'435,200	1'134,600	1.26

En la polimerización en microemulsión se ha reportado que el mecanismo dominante de terminación del crecimiento de radicales es por transferencia de cadena a monómero (El-Aasser, 1992)[12]. Con el fin de determinar si este es el caso en las reacciones estudiadas en la presente investigación, se utilizó la ecuación propuesta por Gilbert (1995)[13] que es aplicable a un sistema 0-1 y en donde las cadenas terminan su crecimiento únicamente por transferencia de cadena a monómero (TCM):

$$P(M) = \exp\left\{-\frac{k_{Tr} M}{k_p M_0}\right\} \quad (7)$$

Aquí P(M) es la frecuencia de distribución de peso molecular en número, M es el peso molecular del polímero (g/mol), M<sub>0</sub> es el peso molecular del monómero (104.15 g/mol), k<sub>Tr</sub> es la constante de velocidad de terminación por transferencia de cadena y k<sub>p</sub> es la constante de la velocidad de propagación.

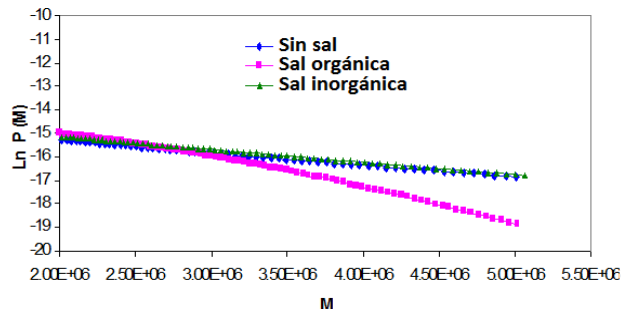
De acuerdo a la ecuación (7), una gráfica del logaritmo de ambos lados de la ecuación, debe producir una línea recta, cuya pendiente tiene un

valor igual a  $\left\{-\frac{k_{Tr} M}{k_p M_0}\right\}$  de donde se puede

calcular el valor de  $\frac{k_{Tr}}{k_p}$ .

La figura 3 muestra claramente que tanto con la sal inorgánica como en el sistema sin sal, se obtienen líneas rectas con una pendiente de  $-5 \times 10^7$ , de la cual se obtiene que CM =  $5 \times 10^{-5}$ . En el caso de la polimerización utilizando la sal orgánica se observa

una curvatura y una disminución de la pendiente de  $-10 \times 10^{-7}$  lo que sugiere que existen mecanismos adicionales de terminación.

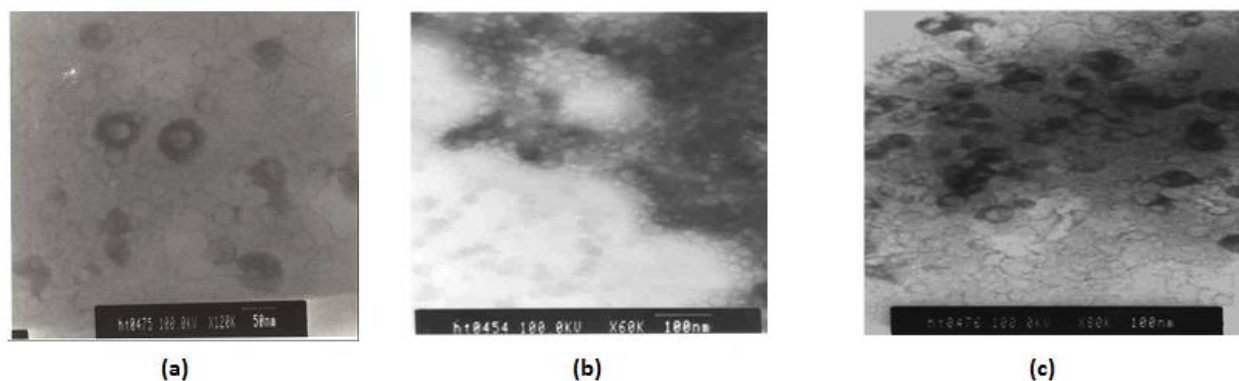


**Figura 3.** Curvas de distribución de población en número versus el peso molecular.

Por otra parte, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se detectó dos temperaturas de transición vítrea, lo cual nos indica la presencia de dos fases de polímero segregados en el material. Las temperaturas de transición vítrea de polímeros

núcleo/coraza con la composición 40/60 reportados en la Tabla 3 muestra claramente la temperatura de transición más baja, cerca de  $-50^{\circ}\text{C}$ , corresponde al poli(acrilato de butilo) mientras que el mayor, a  $100^{\circ}\text{C}$ , corresponde a la Tg del poliestireno. De ello es posible inferir que se ha formado partículas núcleo/coraza, debido al crecimiento de la partícula (Tabla 1) y a la presencia de dos fases. Además, en todos los casos la Tg del poliestireno (semilla) formado en la primera etapa presentó valores mayor de  $100^{\circ}\text{C}$ , debido al entrecruzamiento producido al emplearse el metacrilato de alilo.

La Figura 4 muestra fotografías obtenidas mediante TEM de los polímeros núcleo/coraza de PSt/PAB. Aquí se observa partículas donde la parte central es esférica (PSt) y la capa exterior (oscura) no está muy definida debido a que el poli(acrilato de butilo) al exponerse al haz incidente del TEM, se funde debido a su bajo valor de Tg ( $-48^{\circ}\text{C}$ ).



**Figura 4.** Fotografía obtenidos en el TEM de polímeros núcleo/coraza PSt/PAB =40/60 obtenidos con: (a) ausencia de sales (SS); (b) presencia de sal inorgánica (SI) y (c) sal orgánica (SO). [10]

En la Tabla 4 se reporta los coeficientes de permeabilidad de las películas de polímeros núcleo-coraza, en donde se aprecia que la permeabilidad frente a gases tales como: metano, oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono, disminuye conforme el diámetro de partícula decrece.

Es necesario recordar que los polímeros son generalmente amorfos ó semi- cristalinos, en donde el semi- cristalinos consiste de una combinación compleja de regiones amorfas y cristalinas. En la región cristalina, los segmentos del polímero son plegadas y empacadas en forma paralela, y forma una fase de tamaño finito. Mientras que las

moléculas pequeñas sólo se presentan en regiones amorfas debido a la movilidad de la cadena es considerablemente restringido en la fase cristalina, liderando la difusión y disolución difícil [15].

Según reportado por Kanehashi et. al [16] las propiedades de transporte, tales como la permeabilidad, solubilidad y difusividad disminuyen con el incremento de la cristalinidad. Sin embargo, sólo cuando presentaron bajos rangos de cristalinidad no se encontró efecto sobre la permeabilidad.

**Tabla 3.** Temperaturas de transición vítrea (Tg) de los polímeros núcleo/coraza obtenidos mediante polimerización en microemulsión en presencia y en ausencia de sales y en emulsión.

Polímeros	PSt	PSt / PAB	
	(semilla)	40 / 60	
PSt/PAB= 40/60	Tg <sub>2</sub>	Tg <sub>1</sub>	Tg <sub>2</sub>
Sal orgánica (SO)	106.5	-40.2	102.4
Sal inorgánica (SI)	106.7	-40.8	99.5
Sin sal (SS)	107.5	-41.7	104.3
Emulsión (E10)	108.1	-44.4	106.3

Por tanto, en el presente trabajo es posible inferir que al presentar nuestro polímero PS/PAB = 40/60

**Tabla 4.** Coeficiente de permeabilidad a los gases metano, oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono de diversas membranas a 35°C, a 2 y 4 atmósferas.

Películas de polímeros núcleo-coraza (PS/PAB)	Coeficientes de permeabilidad (Barrer)							
	O <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>	
	2 atm	4 atm	2 atm	4 atm	2 atm	4 atm	2 atm	4 atm
Sal orgánica (SO)	16.27	16.43	5.66	5.63	15.89	15.94	111.18	116.20
Sal inorgánica (SI)	30.36	30.11	10.25	-	29.40	-	211.18	-
Sin sal (SS)	16.66	16.77	6.96	6.04	17.75	17.11	129.22	122.54
E10	111.44	108.73	37.67	36.85	109.68	110.15	683.93	772.29
E20	158.23	162.68	58.29	54.01	162.44	153.87	1090.96	1091.28

Por otra parte todas las membranas de PS/PAB = 40/60 presentaron una mayor permeabilidad frente al CO<sub>2</sub> respecto a los otros gases como el oxígeno, nitrógeno y metano y esto se debe a que el gas se está solubilizando en la membrana, es decir la permeabilidad depende de la polaridad del enlace, en este caso a pesar de ser una molécula apolar con geometría molecular lineal y presentar mayor longitud de enlace con un valor de 232.6 pm, y siendo de tamaño mayor respecto a los otros gases estudiados, su solubilización se debe a la polaridad del enlace C=O, que interacciona con los grupos carboxílatos del poliacrilato de butilo. De ello también se concluye, que la permeabilidad de una molécula gaseosa de bajo peso molecular no depende de su tamaño molecular sino de sus temperaturas críticas y posiblemente de su geometría molecular.

El orden de mayor a menor coeficiente de permeabilidad de los gases en las membranas fueron

dos valores de Tg's, estos son considerados como polímero amorfo, y que la disminución de sus permeabilidades de los polímeros sintetizados se debe a la disminución de los tamaños de partícula y a la morfología tipo núcleo-coraza, compuesto por polímeros de poliestireno y poli(acrilato de butilo) con altos pesos moleculares con baja polidispersidad, la cual hace posible un mejor ordenamiento en la formación de la película polimérica.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4, se ha apreciado que en todas las membranas de PS/PAB, los coeficientes de permeabilidad frente a gases como el metano y oxígeno presentaron valores muy similares.

CO<sub>2</sub> > O<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub> > N<sub>2</sub> [17]. Este orden es consistente con la condensabilidad del gas, ya que los valores de coeficiente de permeabilidad de los gases se incrementan conforme la temperatura de condensación es mayor, debido a que se van haciendo más solubles en la membrana, lo que facilita su paso a través de ella, las temperaturas críticas de los gases estudiados son: 304.2 K (CO<sub>2</sub>), 190.7 K (CH<sub>4</sub>), 154.4 K (O<sub>2</sub>) y 126.2 K (N<sub>2</sub>) [17]. Aunque es importante notar que los coeficientes de permeabilidad para los gases O<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> son muy similares. Asimismo, la permeabilidad de CO<sub>2</sub> incrementa ligeramente al aumentar la presión de alimentación de 2 a 4 atm, y según estudios realizados se esperaría que la permeabilidad de CO<sub>2</sub> disminuya debido a su baja solubilidad de CO<sub>2</sub> en polímeros vítreos a presiones más altas ya que el polímero núcleo coraza contiene al poliestireno, pero al estar presente el poliacrilato de butilo como coraza, este favorecería la plastificación de la membrana haciéndolo más permeable por el gas



penetrante [18-21].

Sin embargo, la permeabilidad no se ve afectada cuando la presión incrementa para los gases, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

#### 4. CONCLUSIONES

Las películas poliméricas de polímeros PS/PAB = 40/60 obtenidas usando látex de polímeros sintetizados por polimerización en microemulsión presentaron menor permeabilidad respecto a las preparadas a partir del látex obtenido mediante polimerización en emulsión con similar composición.

Las permeabilidades frente a gases como el N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en las películas poliméricas con estructura núcleo coraza de PSt/PAB a una relación másica de 40:60 respectivamente, disminuyen conforme disminuyen el diámetro de las nanopartículas.

El coeficiente de permeabilidad de los gases incrementa en la misma razón en la que incrementa las temperaturas críticas de los gases, esto es dependiendo de su condensabilidad.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) por el apoyo en la medición de las permeabilidades de las películas poliméricas realizadas en la Unidad de Materiales.

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. Shivers R. Langmuir. 1993 ; (9) : 2053-2065
- [2]. Juhué D, Lang J. Macromolecules. 1995 (28) : 1306-1308.
- [3]. Abele S, Gauthier C, Graillat C, Guyot A. Polymer. 2000 (41) : 1147-1155
- [4]. Pinenq P, Winnik M.A. JCT, Journal of Coatings Technology. 2000 ; 72 (903) : 45-61.
- [5]. Catalá R, Gavara R. Food Science and Technology International. 1996 (2) : 281-291
- [6]. Cameron A.C, Talasila P.C, Joles D.W. HortScience. 1995 ; 30 (1) : 25-34
- [7]. Lebovite A. Revista de Plásticos Modernos. 1966 ; 121 : 535-553.
- [8]. Ibañez J.A. Fundamentos de los Procesos de Transporte y Separación de membranas. Ed. Universidad de Murcia. Serie : Procesos de Transporte y Separación de Membranas. 1989 ; Vol 1 Murcia. España, 171 p.
- [9]. Sperling L.H. Diffusion and permeability in polymers. En : Introduction to Physical Polymer Science. New York, EE.UU., John Wiley & Sons. Inc., 1989; p. 146-151.
- [10]. Sarti G.C, Minelli M. Fluid Phase equilibria. 2015; 1-8.
- [11]. Sarti G.C, Minelli M. Journal of Membrane Science. 2013; 429-439
- [12]. Gilbert R.G., Emulsion polymerization, Academia Press, New York (1995).
- [13]. El- Aasser M.S., Guo J.S., Sudol E.D., Vanderhoff J.W. J. Polym. Sci., Polym.Chem, 1992; 30, 691
- [14]. Puca M. Síntesis y Caracterización de polímeros nanoestructurados mediante polimerización en microemulsión y su aplicación en la formación de películas. Tesis de doctorado. Universidad de Guadalajara. México, Guadalajara. 2005.
- [15]. Kanehashi S, Kusakabe A, Sato S, Nagai K. Journal of Membrane Science 2010; 365 : 40-51
- [16]. Paul D.R, Yampol'skii Y:P. Polymeric Gas Separation Membranes, CRC, Boca Raton, FL, 1994.
- [17]. Poling B.E, Prausnitz J.M, O'Connell J.P, The Properties of Gases and Liquids, fifth ed., McGraw-Hill, New York, 2000
- [18]. Bhide B. D, Voskericyan A, Stern S.A. J. Membr. Sci. 1998; 140: 27-49.
- [19]. Arnold M.E, Naga i.K, Freeman B.D, Spontak R. J, Betts D.E, DeSimone J.M, Pinnau I. Macromolecules 2001; 34: 5611-5619.
- [20]. Fakirov S, Gogeva T. Makromol. Chem. 1990; 191: 603-614.
- [21]. Tsutsui K, Yoshimizu H, Tsujita Y, Kinoshita T.J. Appl. Polym. Sci. 1999; 73: 2733-2738.