

DIFUSION DE GASES EN POLIMEROS EN ESTADO VITREO USANDO EL MODELO DUAL DE SORCION

J. A. Horas y M. G. Rizzotto

*Instituto de Matemática Aplicada San Luis - Departamento de Física
Facultad de Ciencias Fisico Matemáticas y Naturales
Universidad Nacional de San Luis
Ejército de los Andes 950, 5700 San Luis
e-mail: jhoras@unsl.edu.ar, rizzotto@unsl.edu.ar*

Se estudia la difusión de gases en polímeros en estado vítreo usando el modelo dual de sorción. El sustrato polimérico es tratado como un medio microheterogéneo, en consecuencia se determina un coeficiente de difusión efectivo, dependiente de parámetros que caracterizan al medio polimérico. Siguiendo el mecanismo básico solución-difusión, se aplica el modelo dual de sorción en el que la difusión opera como la superposición de dos modos de difusión: uno operativo en fracciones del polímero que obedecen a la ley de Henry y el otro, que puede llevar a una inmovilización total del difusente, obedece a la ley de Langmuir. Se estudia la contribución efectiva de cada uno de estos mecanismos y se promedia apropiadamente.

The dual sorption and diffusion model is used to study diffusion of small penetrant molecules in glassy polymers. The polymer is visualized as a microheterogeneous medium, hence an effective diffusion coefficient is determined, which is dependent upon parameters characterizing the polymeric medium. We study the effective contribution to the diffusive flux of the molecules sorbed following Henry and Langmuir laws respectively. We propose a way to model the average energy needed for diffusion and compare our results with experimental data, obtaining good agreement.

1. INTRODUCCION

La difusión de gases en films poliméricos en estado vítreo es de gran importancia tanto teórica como aplicada. El modelo básico del transporte de moléculas de penetrante en film se denomina solución-difusión, describiendo la solución en una cara del film, la difusión a través de él y la evaporación gaseosa en la otra cara.

En un polímero vítreo, según se denominan los que son utilizados por debajo de su temperatura de transición vítreo T_g , ha sido mostrado^(1,2,3) que una segunda forma de sorción está implicada en el mecanismo básico de solución-difusión. El estado vítreo contiene una distribución de micro-agujeros o "huecos" congelados en la estructura del polímero. Estos así llamados agujeros son defectos estructurales o de densidad, producidos debido a que las cadenas de polímero acrecientan su rigidez y cambian su densidad de empaquetamiento en este estado.

La sorción en el modelo dual está dada por⁽²⁾

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C_H' b p}{1 + b p} \quad (1)$$

donde C_D =solubilidad [cc gas (STP)/cc polímero]; k_D =constante de disolución de Henry [cc gas (STP)/cc polímero atm]; b =constante de afinidad de huecos [atm^{-1}]; C_H' =constante de saturación de huecos [cc gas (STP)/cc polímero]; p =presión (atm). Los parámetros de esta ecuación pueden obtenerse a partir de las isoterms de sorción.

El coeficiente de difusión efectivo (D^{eff}), en polímeros vítreos que responden al modelo dual, puede ser obtenido formulando la correspondiente ecuación de difusión,

según se muestra en este trabajo considerando las siguientes hipótesis:

a) dos modos concurrentes de sorción son operativos en el medio microheterogéneo; b) la sorción de una de las especies difusivas obedece la ley de Henry; c) el segundo modo obedece a la ley de Langmuir, que produce la inmovilización de algunas de las moléculas sorbidas; d) existe un equilibrio local entre las especies sorbidas; e) la difusión de las especies móviles es producida por el gradiente de concentración.

El objetivo de esta contribución es el cálculo de D^{eff} , considerando la influencia de los ya definidos micro-huecos. En particular se obtienen expresiones de la energía de activación como función del diámetro del difusente, y se comparan con datos experimentales de bibliografía.

2. MODELO

2.1. Obtención del coeficiente de difusión efectivo

En la zona de sorción tipo Langmuir, algunas moléculas de penetrante no participan del flujo difusivo, debido a que la profundidad del correspondiente pozo de potencial en que se sorben. Definimos como F la fracción de esta zona en que las moléculas pueden moverse.

Utilizando la 1ª Ley de Fick y la ec.(1) se obtiene

$$N = -D \left[1 + \frac{FK}{(1 + \alpha C_D)^2} \right] \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

y considerando el equilibrio entre las especies

$$N = -D \left[\frac{1 + \frac{FK}{(1 + \alpha C_D)^2}}{1 + \frac{K}{(1 + \alpha C_D)^2}} \right] \frac{\partial C_D}{\partial x} \quad (3)$$

donde N es el flujo por unidad de área por unidad de tiempo. Los factores que multiplican al gradiente forman el coeficiente de difusión efectivo, D^{eff} .

Debe notarse que la dependencia con la concentración está dada por C_D , y la dependencia con la temperatura es tipo Arrhenius. Ambas dependencias funcionales han sido experimentalmente comprobadas en numerosos sistemas gas-polímero, incluido el que estudiaremos. Acordemente

$$D = D_0 \exp[- \langle E \rangle / RT] \quad (4)$$

2.2. Cálculo de la energía de activación media

A fin de obtener la energía de activación media, $\langle E \rangle$, debe considerarse que en un polímero vítreo existen defectos estructurales o agujeros que aumentan la rigidez de las cadenas, lo que dificulta la difusión. Este efecto presenta cierta analogía con la difusión en polímeros semicristalinos, sin embargo, la rigidez de las cadenas en estado vítreo es más relevante que en el estado cristalino⁽⁴⁾. Debe considerarse también una distribución en la profundidad de los pozos de potencial en la zona de sorción Langmuir.

La energía de activación microscópica puede escribirse:

$$E = \frac{1}{2} k 2\pi (r_d - r)^2 + E_h; \quad r_0 \leq r < r_d \quad (5)$$

En esta expresión, k , está relacionado con la flexibilidad de las cadenas; r es la separación entre ellas; r_d y r_0 dan la separación con y sin difusente respectivamente y E_h es la energía de los sitios de sorción tipo Langmuir.

Para obtener la energía media, necesaria para la difusión, debe promediarse adecuadamente la ec.(5), sobre la restricción en la movilidad de las cadenas (1^{er} término) y sobre la profundidad de los pozos del potencial (2^{do} término). La ecuación (5) para el estado vítreo ($T < T_g$) da

$$\langle E \rangle_G = \frac{2}{3} k \pi^2 (r_d - r_0)^2 + F C_H \gamma E_h \quad (6)$$

El factor k se obtiene extendiendo y adecuando cálculos anteriores^(5,6), lo que permite obtener

$$k = \beta_0 \left[1 - \varepsilon \left(\frac{4}{3} \pi n \right)^{1/3} \Gamma \left(\frac{2}{3} \right) \right] \quad (7)$$

donde $n = \gamma C_H$ es la densidad de huecos, con $\gamma = cte$.

El segundo término es el resultado de aplicar una distribución uniforme en la profundidad de los pozos.

En el estado gomoso ($T > T_g$) es $C_H = 0$ y la ec.(6) queda

$$\langle E \rangle_R = \frac{2}{3} \pi^2 \beta_0 (r_d - r_0)^2 \quad (8)$$

3. COMPARACION CON DATOS EXPERIMENTALES

A fin de evaluar el modelo propuesto, se toman datos experimentales de bibliografía. En primer término se utilizan datos de Toi et al⁽²⁾, de difusión de CO_2 sobre Tereftalado de Polietileno (PET) y se realiza un ajuste por cuadrados mínimos para determinar el parámetro F. El resultado de tal ajuste se muestra en la figura 1.

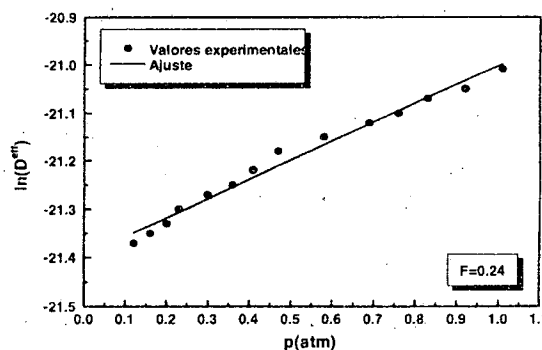


Figura 1: $\ln(D^{eff})$ vs. p para determinar el parámetro F.

En segundo lugar, las ecs.(6) y (8) son comparadas con datos experimentales de varios gases sobre PET en estado vítreo y gomoso⁽⁴⁾.

En la figura 2 se muestra un ajuste a fin de determinar el parámetro β_0 (que en primera aproximación no varía de un estado a otro), utilizando datos experimentales de la energía de activación para el polímero en estado gomoso.

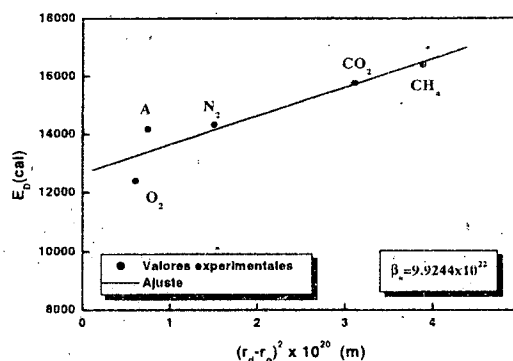


Figura 2: $\langle E \rangle_R$ vs. $(r_d - r_0)^2 \times 10^{20}$ para determinar el parámetro β_0 . (Ver texto)

La ordenada al origen en la figura 2 cuantifica el error cometido en la estimación del valor de la distancia de equilibrio entre cadenas r_o .

Por último, se reemplazan en la ec.(6) los siguientes valores: β_0 así obtenido, F (de la Fig.1) y C_h (de Ref.2) y se determinan los parámetros correspondientes según se muestra en la figura 3.

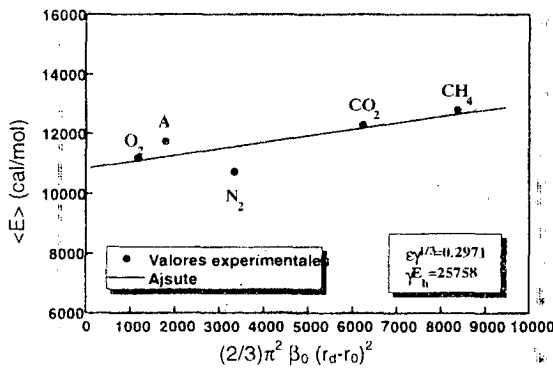


Figura 3: $\langle E \rangle_G$ vs. $\frac{2}{3}\pi^2 \beta_0 (r_d - r_o)^2$ para varios gases sobre PET vitreo.

En esta gráfica, que muestra un buen grado de ajuste, se contrastan valores medidos de la energía de activación, variando el diámetro efectivo del gas penetrante. E_h puede obtenerse de determinaciones del calor de adsorción.

Debe notarse que los parámetros tienen significado físico y el ajuste del cual se obtienen surge de mediciones experimentales independientes^(2,4).

4. CONCLUSIONES

Este estudio permite concluir

- El modelo dual, es conveniente para obtener la dependencia con la concentración del coeficiente de difusión efectivo de pequeños penetrantes a través de polímeros en estado vítreo.
- La energía de activación media propuesta muestra un buen grado de ajuste con los datos experimentales.
- Las ecuaciones (6) y (8) dan expresiones que explican microscópicamente la energía de difusión relacionándola con cantidades físicas del sistema gas-polímero. Ellas interpretan convenientemente ecuaciones numéricas y globales de modelos anteriores.
- Los parámetros que se obtienen en los ajustes provienen de datos experimentales independientes.

REFERENCIAS

1. W. R. Vieth, J. M. Howell and J. H. Hsieh; J. Membrane Science, 1 (1976) 177-220.
2. K. Toi, K. Oba, Y. Maeda, T. Ito, T. Shirakawa, I. Ikemoto and T. Tokuda; J. Polym. Sci. Phys. Ed., 24, 121-131 (1986).
3. M. R. Coleman and W. J. Koros; Macromolecules 1997, 30, 6899-6905. M. R. Coleman and W. J. Koros, Macromolecules 1999, 32, 3106-3113.
4. S. Michaels, W. R. Vieth and J. A. Barrie, J. Appl. Phys., 34(1), 13 (1963).
5. J. A. Horas and M. G. Rizzotto, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 34, 1541-1546 (1996).
6. J. A. Horas and M. G. Rizzotto, en prensa en Polym. Eng. Sci. (1999).