

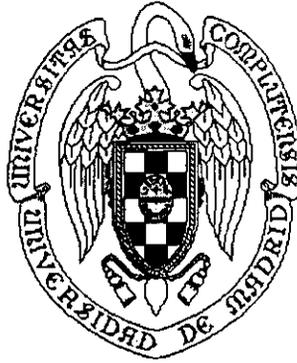


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

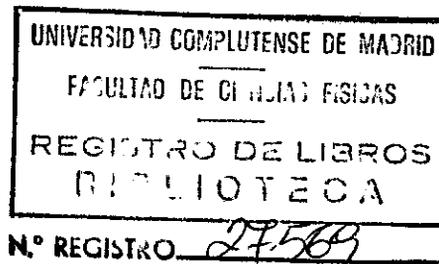


5314277062

TI-1997/9



DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA I
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



**TRANSPORTE GASEOSO EN MEMBRANAS
POLIMÉRICAS DENSAS DE LLDPE**

JUAN PEDRO GARCÍA VILLALUENGA

Madrid, 1997

Este trabajo se ha realizado en el Departamento de Termología de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Profesor D. Benjamín Seoane Rodríguez a quien deseo expresar mi sincero agradecimiento por las enseñanzas recibidas y por su amistosa dirección.

Quiero también agradecer a los restantes miembros del Departamento el estar diario, en especial a la Dra. Paz Godino por su ayuda y amistad durante todos estos años. Así mismo, agradezco al Dr. Pedro Poza su ayuda en el estudio de Microscopía Electrónica.

Por último, y no menos importante, me gustaría agradecer a mi familia las facilidades y el apoyo recibidos gracias a los cuales ha sido posible realizar este trabajo.

Madrid, 16 de abril de 1997

1	Introducción	5
2	Parte experimental	17
2.1	Dispositivos.....	17
2.2	Célula.....	18
2.3	Red de conducción.....	21
2.4	Sistema de medida de presiones.....	22
2.5	Sistema de control y medida de la temperatura.....	24
	2.5.1 Termostatos.....	24
	2.5.2 Sensores de temperatura.....	25
2.6	Sistemas de vacío.....	26
2.7	Membranas.....	27
2.8	Gases.....	30
2.9	Microscopio electrónico.....	31
2.10	Calorimetría diferencial.....	31
2.11	Experimentos termomecánicos.....	31
3	Fundamento teórico	33
3.1	Generalidades.....	33
	3.1.1 Equilibrio y aspectos dinámicos.....	33
	3.1.2 Ecuaciones macroscópicas.....	34
	3.1.3 Medida de coeficientes de difusión y de permeabilidad.....	42
	3.2 Efecto de la presión en el transporte gaseoso en polímeros.....	45
3.3	Influencia de la temperatura.....	49
3.4	Muestras compuestas por varias membranas.....	53
3.5	Selectividad.....	57
4	Resultados experimentales	59
4.1	Método operacional.....	59
4.2	Membrana individual normal.....	64
	4.2.1 Permeación gaseosa.....	64

4.2.1.1	Influencia de la presión.....	64
4.2.1.2	Influencia de la temperatura.....	67
4.2.1.3	Selectividad.....	70
4.2.2	Calorimetría diferencial.....	72
4.2.3	Conducta viscoelástica.....	73
4.2.4	Microscopía electrónica.....	77
4.3	Membrana individual tensionada.....	78
4.3.1	Permeación gaseosa.....	79
4.3.1.1	Influencia de la presión.....	79
4.3.1.2	Influencia de la temperatura.....	81
4.3.1.3	Selectividad.....	84
4.3.2	Microscopía electrónica.....	85
4.4	Muestras compuestas por múltiples membranas.....	86
4.4.1	Influencia de la presión.....	86
4.4.2	Influencia de la temperatura.....	92
4.4.3	Selectividad.....	98
4.4.4	Efecto del apilamiento en el transporte.....	100
4.5	Muestras múltiples tensionadas.....	102
5	Discusión de resultados	111
5.1	Membrana individual normal.....	111
5.1.1	Influencia de la presión.....	112
5.1.2	Influencia de la temperatura.....	112
5.1.3	Selectividad.....	118
5.2	Membrana individual estirada.....	119
5.2.1	Influencia de la presión.....	119
5.2.2	Influencia de la temperatura.....	123
5.2.3	Selectividad.....	123
5.3	Efecto del estiramiento.....	123
5.4	Muestras compuestas por varias membranas.....	127
5.4.1	Efecto del apilamiento en el transporte.....	127
5.4.2	Influencia de la presión.....	136

5.4.3	Influencia de la temperatura.....	138
5.4.4	Selectividad.....	150
5.5	Muestras múltiples estiradas.....	152
5.6	Efecto del estiramiento en muestras múltiples.....	161
6	Conclusiones	171
	Apéndices	
	A: Modelo de Volumen Libre para la permeación	175
	B: Difusión en múltiples láminas	181
	Bibliografía	186

Introducción

El objetivo de este trabajo es el estudio experimental de fenómenos de transporte gaseoso en membranas poliméricas densas. Concretamente, se ha estudiado el transporte isoterma de gases puros originado por una diferencia de presión impuesta y mantenida a través de membranas obtenidas a partir de copolímeros de etileno y 1-octeno. Los coeficientes de transporte, proporcionales a la razón entre los flujos moleculares y las fuerzas que los provocan, han sido analizados en los distintos límites de presión y temperatura medias. Los experimentos se realizaron tanto en muestras individuales como en apilamientos de membranas y tanto en muestras ordinarias, no forzadas, como en membranas sometidas a estiramiento longitudinal o transversal.

El estudio del transporte realizado mediante técnicas usuales de presión variable hubo de ser complementado con estudios exclusivos de las membranas, incluyendo su conducta térmica (técnica de Calorimetría Diferencial), óptica (Microscopía Electrónica de Barrido) y viscoelástica (experimentos termomecánicos).

Polímeros

Varias décadas atrás, las aplicaciones de la mayoría de los polímeros se limitaban a usos especiales en productos tales como fibras, películas y revestimientos, o bien su utilización habitual como materiales plásticos, económicos, para prestaciones ligeras. Aunque los materiales tradicionales han venido manteniendo su dominio en el ámbito exigente de las altas tecnologías, algunos polímeros ya están reemplazando al aluminio y a otros metales estructurales en aplicaciones que requieren grandes esfuerzos mecánicos y exposición a altas temperaturas. Otros polímeros llegan incluso a sustituir a los materiales tradicionales en las comunicaciones ópticas y electrónicas y en los

ordenadores. Cada una de estas nuevas aplicaciones constituye una prueba del enorme grado de control que puede ejercerse sobre las propiedades de los materiales poliméricos.

Esta ciencia encuentra su fuerza en la variada versatilidad que presentan los polímeros sintéticos. No sólo el material acabado, sino también sus constituyentes básicos, las moléculas de polímero, se hacen a medida. La molécula de un polímero se construye a partir de unidades moleculares menores: los monómeros, que se repiten cientos o miles de veces en una estructura en cadena. La elección de los monómeros y el modo en que éstos se ensamblan definen las propiedades del material resultante.

El polímero puede diseñarse también a una escala mayor. Como si se tratara de un metal o un material compuesto, se le puede dar una microestructura ; por ejemplo, una disposición orientada de las moléculas o una distribución controlada de regiones que difieran en composición. Los productos “por encargo” de la química de polímeros se conforman luego mediante procesos de transformación, según lo requieran las distintas necesidades.

Uno de los niveles en el que se ha logrado influir en las propiedades de los materiales poliméricos y que constituye uno de los campos más fructíferos para ejercer tal control, es el relativo al diseño a escala molecular. Cuatro factores inherentes al diseño de las macromoléculas, o cadenas de polímero, inciden de manera decisiva en el comportamiento físico del material: la longitud promedio de las cadenas, la magnitud de las fuerzas entre las cadenas de polímero, la regularidad con que dichas cadenas se empaquetan entre sí y la rigidez de las cadenas individuales en cada polímero.

La longitud promedio de las cadenas deberá superar un cierto umbral para que el material alcance unos valores útiles de rigidez y tenacidad.

Las fuerzas intermoleculares más intensas se presentan cuando las cadenas se diseñan para entrecruzarse, es decir, para establecer enlaces químicos entre sí, hecho que ocurre a menudo cuando el polímero se calienta durante su procesado final. Gracias a este entrecruzamiento, las cadenas poliméricas se traban en una red tridimensional, lo

que impide que tales polímeros se moldeen de nuevo mediante calentamiento. Los plásticos rígidos de este tipo se llaman termoestables. Los plásticos termoestables fueron de los primeros polímeros en mostrar alta resistencia térmica y mecánica. Los cauchos, tanto el natural como los sintéticos, también se entrecruzan cuando se tratan térmicamente. Esta estructura entrecruzada les permite soportar altas temperaturas y repetidos esfuerzos mecánicos sin acabar deformándose irreversiblemente. Por el contrario, muchos polímeros avanzados actuales, como los plásticos comunes empleados en los artículos de consumo, son termoplásticos, materiales que se reblandecen al calentarlos. Las cadenas de polímero de un termoplástico, aunque pueden interactuar entre sí de múltiples maneras, permanecen químicamente diferenciadas.

La presencia de atracciones fuertes entre las moléculas de un termoplástico aumenta la tenacidad y la resistencia a los disolventes, razón por la cual se tiende a diseñar las cadenas moleculares para que dichas atracciones se incrementen. En el poliestireno puro, que consiste en una cadena principal de átomos de carbono enlazados covalentemente y rodeados por átomos de hidrógeno, de la que cuelga un anillo bencénico como sustituyente de uno de cada dos átomos de la cadena principal, la molécula es apolar, es decir, carece de concentraciones localizadas de carga positiva o negativa que pudieran dar lugar a fuerzas electrostáticas entre las cadenas. Sólo las débiles atracciones intermoleculares de van der Waals mantienen unidas las cadenas; ello hace que el poliestireno sea vulnerable a los disolventes orgánicos y se reblandezca a una temperatura bastante baja, aproximadamente 100°C.

Si a lo largo de la cadena del polímero se sitúan monómeros más polares (monómeros con una distribución de carga menos simétrica), la atracción electrostática contribuirá también a las fuerzas intermoleculares. Así, los monómeros apolares de estireno pueden intercalarse con monómeros más polares de acrilonitrilo, con lo cual se incrementa la cohesión de las moléculas y, por ende, la resistencia del material a los disolventes.

Tanto la forma de la molécula de polímero como su composición química condicionan las propiedades del material. En muchos polímeros, existen grupos laterales que cuelgan de los átomos de carbono, o de otro tipo, que integran la cadena principal.

En el polipropileno, por ejemplo, encontramos colgando un grupo metilo de uno de cada dos átomos de carbono de la cadena. Los investigadores descubrieron que, por medio de ciertos catalizadores especiales, los monómeros de propileno podían ensamblarse de forma que los grupos metilo se dispusieran regularmente alrededor de la cadena de polipropileno; todos ellos podían situarse a un mismo lado de ésta o podían alternarse en ambos lados. Tal regularidad recibe el nombre de tacticidad.

La tacticidad determina el empaquetamiento a largo alcance de las cadenas de los polímeros que tienen grupos laterales. Un polímero atáctico cuyos grupos laterales se sitúan aleatoriamente a ambos lados de la cadena es amorfo, es decir, sus moléculas se enredan con libertad y no presentan un orden a largo alcance. En un polímero táctico, por el contrario, la regularidad de los grupos laterales permite una disposición compacta de las cadenas, dando lugar a regiones con ensamblaje cristalino complejo en un empaquetamiento denso y regular. Este carácter parcialmente cristalino, que se presenta en numerosos polímeros sin grupos laterales voluminosos, lleva consigo, por lo general, un aumento de la densidad y rigidez del material, así como de su resistencia a los disolventes y a la temperatura. Así, mientras una variedad atáctica del polipropileno es un líquido altamente viscoso a temperatura ambiente, el polipropileno semicristalino, el polímero táctico más común con usos comerciales, es denso y rígido, funde a 165°C y se encuentra a menudo en productos plásticos resistentes al calor.

El diseño de un polímero de cadena aromática conlleva un doble efecto beneficioso. La rigidez de las moléculas componentes dotará, a su vez, de rigidez al material polimérico y facilitará, por otra parte, que las cadenas queden alineadas bajo ciertas condiciones. Variando las características de las cadenas de un polímero, podemos forzarlas a adoptar una microestructura que sea amorfa o semicristalina, uniforme o interrumpida por regiones de diferente composición u orientación molecular. No basta con limitarse a fabricar moléculas que se ensamblen espontáneamente en una microestructura favorable. En muchos de los esfuerzos por mejorar un polímero, la molécula sintetizada constituye sólo el punto de partida; el polímero deberá someterse luego a un procesado que modifique convenientemente su estructura y propiedades.

Especial importancia industrial tienen los polímeros y copolímeros de las olefinas, concretamente del etileno y del propileno, cuyo uso ha alcanzado en las últimas décadas la más alta extensión de todos los materiales termoplásticos.

Existen dos tipos fundamentales de polietilenos, el de baja densidad (LLDPE) y el de alta densidad (HDPE), aunque para cada uno de ellos existe una gama enorme de grados. Los procedimientos de obtención de ambos tipos son distintos y sus propiedades físicas y químicas también difieren de forma notable, como consecuencia de una diferente estructura molecular. El polietileno más antiguo (1939) es el de baja densidad que se obtiene a elevadas presiones (entre 1000 y 3000 atm) y a temperaturas entre 100 y 300°C en presencia de oxígeno como catalizador. Es un producto termoplástico de una densidad aproximada de 0,92 g/cm³, blando y elástico, de aspecto céreo. En 1952 se desarrolló un nuevo proceso de fabricación que trabaja a menores presiones y temperaturas de 60–70°C, en presencia de un catalizador organo–metálico (aluminio trietilo) y tetracloruro de titanio como cocatalizador. El producto obtenido tenía propiedades sensiblemente diferentes al conocido hasta entonces; era más duro y rígido y su densidad era mayor: 0,94 g/cm³, por ello se le denominó polietileno de alta densidad. A finales de la década de los 70 se inició la producción de un nuevo tipo de polietileno de baja densidad obtenido mediante procesos a baja presión, por copolimerización de etileno con α -olefinas de 4 a 6 átomos de carbono. Este nuevo polietileno, que por su estructura recibe el nombre de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), tiene unas características intermedias entre el LDPE y el HDPE y en poco tiempo ha conseguido una fuerte penetración en el mercado, tanto por su reducido coste de fabricación, como por haber proporcionado al mercado nuevos tipos de polímeros de gran aceptación.

El peso molecular medio del LDPE es del orden de 10.000–40.000, mientras el del HDPE es mucho mayor (20.000 a 3.000.000). Adicionalmente a esta diferencia se ha podido comprobar experimentalmente que el número de grupos terminales metilo por cada cien átomos de carbono, es mucho mayor en el LDPE que lo que le correspondería, teniendo en cuenta su menor peso molecular, en comparación con el HDPE; ello quiere decir que la estructura molecular del primero es de cadenas parafínicas muy ramificadas, mientras la del segundo es más lineal. La mayoría de las ramificaciones del LDPE son

grupos etilo y butilo, además de otras largas ramificaciones (de varias decenas de átomos de carbono) que también se ramifican. La mayor linealidad estructural de las macromoléculas del HDPE permite un mayor empaquetamiento, dando lugar a un material de mayor densidad. Las cadenas moleculares se entrelazan dando lugar a zonas en las que existe un cierto paralelismo mutuo (con fuertes interacciones moleculares) y a zonas desordenadas, en las que, por no existir este paralelismo, estas interacciones son más reducidas. Las zonas en las que las moléculas quedan orientadas paralelamente son cristalinas, mientras que las que no disponen de un ordenamiento definido, se comportan como amorfas. La presencia de ramificaciones etílicas y butílicas proporciona al LDPE un menor grado de cristalinidad (40–60%) que el que presenta el HDPE (70–90%), lo que le hace más blando y flexible. El LLDPE tiene una densidad similar a la del LDPE, debido a las ramificaciones de las α -olefinas, que en la copolimerización quedan distribuidas al azar, pero carece de largas ramificaciones, por lo que su estructura es fundamentalmente lineal, como la del HDPE.

Las aplicaciones del PE son numerosísimas. En general puede decirse que cuando se busca una mayor flexibilidad se recurre al LDPE y cuando se requiere una cierta rigidez al HDPE. A continuación se listan algunas de las aplicaciones más importantes de las poliolefinas:

- Láminas para envases de productos de alimentación (bolsas de leche, fruta, verduras, carnes, etc.). Cuando es preciso aireación se perforan. Generalmente se usa LDPE que suelda fácilmente y es más transparente, debido a su menor cristalinidad; sólo se usa HDPE cuando en la elaboración del producto y/o proceso de envasado se requieren temperaturas algo más altas.
- Láminas para envases de abonos y otros productos que requieren una cierta estanqueidad con relativamente alta flexibilidad para que no se rompan, en su manipulación y transporte.
- Láminas para usos agrícolas, invernaderos, impermeabilizantes, etc.
- Recubrimiento de papeles, cartones, hojas de aluminio, etc. para proporcionarles estanqueidad y/o facilitar su sellado.

- Recubrimiento de cables eléctricos.
- Objetos moldeados por inyección o soplado (frascos flexibles, bidones, tapones, etc.). Constituye el mayor campo de aplicación del polipropileno (PP).
- Tuberías y mangueras. En general, las de uso agrícola se fabrican a base de LDPE y las industriales a base de PP.
- Monofilamentos, para la fabricación de cuerdas, redes, etc. que flotan en el agua y no se pudren (PE para baja resistencia y PP homopolímero estirado para alta resistencia).
- Chapas, tubuladuras y piezas conformadas para la construcción de equipos propios de la industria química (PP casi exclusivamente), cuando se prevén temperaturas de trabajo superiores a las que resiste el PVC sin deformarse.

Transporte en membranas

Podría parecer recurrente citar el trabajo de Mitchell como punto de partida del estudio de la permeabilidad de gases en membranas. Sin embargo, fue Mitchell el primero en observar que el CO_2 pasaba sustancialmente más deprisa que el H_2 a través de una membrana de caucho en las mismas condiciones experimentales [Mi31]. Algunos años más tarde, en 1866, Graham contribuyó notablemente a la comprensión del proceso de permeación. Postuló que dicho proceso tenía lugar mediante el mecanismo de disolución-difusión. De forma que en una primera etapa el gas se disolvía en la membrana, a continuación se difundía a través de la misma para finalmente abandonarla al evaporarse en la cara opuesta [Gr66]. Algunos años más tarde, von Wroblewski desarrolló el análisis matemático del proceso de permeación a través de membranas poliméricas, incorporando las observaciones realizadas por otros investigadores. Definió el coeficiente de permeabilidad como el flujo de gas que en condiciones de estado estacionario atraviesa una membrana de espesor unidad dividido por la diferencia de presiones impuesta a la misma. Si el gas se disuelve en la membrana de acuerdo a la ley de Henry, su concentración en la membrana será directamente proporcional a la presión aplicada, siendo el coeficiente de solubilidad la constante de

proporcionalidad. Además si el proceso de difusión está descrito por la ley de Fick, con el coeficiente de difusión independiente de la concentración, von Wroblewski demostró que en estas condiciones el coeficiente de permeabilidad era igual al producto de los coeficientes de solubilidad y de difusión [Wr79].

En 1920 Daynes extendió la ecuación de von Wroblewski para condiciones fuera del estado estacionario y mostró que la solubilidad y la difusividad podían ser determinadas midiendo el aumento de la presión con el tiempo en la zona de salida del gas de una membrana, la cual estaba inicialmente libre de gas. Daynes determinó las solubilidades y las difusividades de numerosos gases en caucho natural a distintas temperaturas [Da20]. El método del time-lag de Daynes fue desarrollado posteriormente por Barrer, quien a partir de 1937 llevó a cabo largas series de experimentos, proporcionando abundante información acerca del mecanismo de permeación en polímeros [Ba51].

Desde entonces los avances, tanto a nivel teórico como en los métodos de medida, han sido sustanciales. En los años 40 y 50, Barrer desarrolló su "Teoría de la zona de activación", proporcionando una interpretación del proceso de difusión en términos estadísticos. Mostró que la difusión de gases en elastoméricos era un proceso activado térmicamente, de forma que el transporte tenía lugar cuando las condiciones energéticas locales eran favorable; esto es, cuando la concentración de energía térmica fuera suficiente para conseguir la separación de las cadenas poliméricas permitiendo el paso de la molécula de gas [Ba57]. La teoría de Barrer no permite la estimación de la energía de activación a partir de consideraciones de la estructura molecular del polímero. Fue Brandt, quien en 1959 formuló un modelo molecular que permitía estimar la energía de activación, encontrándose un buen acuerdo entre las predicciones del modelo y los resultados experimentales [Br59].

El modelo de Brandt queda encuadrado dentro de los denominados modelos "moleculares", los cuales analizan los movimientos específicos de las moléculas de penetrante y de las cadenas poliméricas teniendo en cuenta las distintas fuerzas intermoleculares que intervienen en el proceso de transporte. Los modelos moleculares iniciales se aplicaban básicamente a moléculas muy sencillas y sólo eran válidos para

predecir la energía de activación, no resultaban útiles para estimar valores del coeficiente de difusión. Además uno de los inconvenientes que tenían la mayor parte de estos modelos era que requerían de uno o más parámetros ajustables. De entre estos modelos podemos destacar el de DiBenedetto y Paul [Be63], [Pa65] y el de Pace y Datyner [Pa79].

Uno de los modelos más destacados es el de Pace y Datyner, el cual permite la estimación de las energías de activación para la difusión sin necesidad de recurrir a parámetros ajustables. Sin embargo, Pace y Datyner tuvieron que recurrir a la teoría de los procesos estocásticos para formular una expresión para los coeficientes de difusión. Esta expresión contiene un parámetro ajustable, denominado distancia cuadrática media de salto de la molécula difusiva. Aunque el modelo de Pace y Datyner es uno de los más citados, Kloczkowski y Mark han mostrado que en la derivación de dicho modelo es necesario resolver un problema cuya solución sólo es posible rigurosamente a 0 K [K185].

La mayor parte de los modelos de difusión puede ser clasificada como modelos "moleculares" o modelos de "Volumen Libre" (acerca del concepto de volumen libre, consultar, por ejemplo, [Bo54],[Ha70]). Estos últimos no ofrecen una descripción microscópica detallada del sistema polímero-penetrante, sino que relacionan el coeficiente de difusión con el volumen libre del sistema, normalmente basándose en consideraciones estadísticas. Estos modelos, de naturaleza fenomenológica, tienen la ventaja de que permiten expresar la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración de penetrante de una manera sencilla. Sin embargo, su principal limitación es que no son predictivos, puesto que los parámetros del modelo no están directamente relacionados con la estructura química del polímero.

Uno de los modelos de Volumen Libre más sencillos es el de Fujita, el cual describe la dependencia con la concentración del coeficiente de difusión de vapores en algunos polímeros en estado elastomérico. Resulta inapropiado, en cambio, cuando se aplica a penetrantes con menor tamaño molecular [Fu61],[Fu68]. Stern, Frisch y sus colaboradores extendieron el modelo de Fujita para describir la dependencia de la permeabilidad de gases ligeros en polímeros elastoméricos con la presión aplicada

[Ku83],[St83],[St86]. Otro modelo basado en consideraciones de volumen libre es el de Vrentas y Duda, el cual ha sido aplicado principalmente a la difusión de vapores orgánicos en polímeros vítreos [Vr76].

Una de las más útiles descripciones fenomenológicas del transporte gaseoso en polímeros vítreos la proporciona el modelo de la “doble sorción”, desarrollado por Paul, Koros y Petropoulos [Pa76], [Pa79b], [Pe70]. Este modelo representa satisfactoriamente la dependencia de los coeficientes de solubilidad, difusión y permeabilidad con la presión del gas, o con su concentración en el polímero, en un rango bastante amplio de estas variables. La validez de este modelo ha sido confirmada para un gran número de sistemas gas-polímero [Fr80], [Ko87]. También ha sido aplicado a la permeación de mezclas gaseosas [Ko81]. Han sido numerosos los intentos para mejorar el modelo de la “doble sorción”, formulando mecanismos de transporte más detallados (por ejemplo, ver referencias [Ba84], [Fr85]). Sin embargo, esto hace necesaria la introducción de parámetros ajustables adicionales que disminuyen la utilidad del modelo. En sentido estricto, este modelo sólo es aplicable en aquellos casos en los que el polímero no está significativamente plastificado por el gas.

Los recientes avances en la simulación de microestructuras poliméricas, así como el aumento de la capacidad de procesamiento de los ordenadores han hecho posible la formulación de modelos de transporte mucho más realistas. Podemos hacernos una idea del rápido avance que está teniendo lugar en este sentido si nos fijamos en que las primeras microestructuras de polímeros sencillos fueron generadas por Theodorou y Suter en 1985 [Th85]. En la actualidad, es posible simular estructuras poliméricas complejas mediante la aplicación de técnicas de dinámica molecular (MD), de dinámica Browniana y del método estadístico de Monte Carlo. La primera aplicación de estas técnicas computacionales al estudio del transporte de gases en polímeros data del año 1989, Shah et al. estimaron la fracción de volumen libre en polivinilo de cloro (PVC), idealizando el gas mediante esferas duras de diferentes tamaños [Sh89]. El desarrollo de las técnicas mencionadas arriba y de otros métodos de simulación permite la determinación del volumen libre en el polímero, así como el coeficiente de difusión en el mismo. La mayor parte de los estudios de simulación del transporte de gases en polímeros se han hecho en elastómeros. Por ejemplo, los coeficientes de He, O₂ o CH₄

han sido estimados mediante MD en polietileno [Tr91],[Tr92],[Pa93], en polipropileno [Mü91] y en polidimetilsiloxano [So92]. El transporte en polímeros vítreos presenta más dificultades para ser simulado. En primer lugar, los coeficientes de difusión de gases ligeros en polímeros vítreos son como poco dos órdenes de magnitud menores que en elastoméricos, en consecuencia, los tiempos de procesamiento son notablemente mayores. Y en segundo lugar, los polímeros vítreos no se encuentran en un verdadero estado de equilibrio termodinámico, presentando largos tiempos de relajación, lo que hace que su simulación se transforme en un complicado problema (ver referencias [Gu92], [Gr92], [Sm92]).

La separación de gases mediante membranas ha ejercido, y sigue ejerciendo, una gran fascinación. La posibilidad de diseñar un dispositivo que mediante una membrana semipermeable permita realizar procesos de separación con un buen rendimiento y con bajo coste energético resulta muy atractiva. Esta atracción ha estimulado no sólo el desarrollo científico y académico, sino también el desarrollo tecnológico. El desarrollo de la tecnología de membrana en procesos de separación tienen su primer hito importante en los años 40: se consiguió desarrollar a gran escala un proceso de separación de isótopos de uranio mediante difusión gaseosa en membranas microporosas. Otro paso importante tuvo lugar en los años 60, cuando empleando membranas densas se logró recuperar He del gas natural mediante permeación [St65].

A dos serias limitaciones tuvieron que enfrentarse estos primeros pioneros en la separación de gases con membranas: la pobre selectividad encontrada y los bajos flujos conseguidos. El primer problema hacía necesario que el proceso de separación se desarrollase de forma intensiva, haciendo pasar el gas permeado por múltiples membranas para elevar la eficiencia de la separación. Este hecho elevaba considerablemente el coste energético del proceso, colocándolo en situación de desventaja frente a otros procesos de separación. En lo que respecta al segundo inconveniente, había que emplear membranas de mayor área o de menor espesor para elevar el flujo. El primero de estos requerimientos aumentaba considerablemente el coste, mientras que el segundo aumentaba enormemente la posibilidad de crear huecos o defectos en las membranas, los cuales reducirían la selectividad.

Fue a finales de los años 70, cuando la separación de gases mediante membranas fue económicamente competitiva. Esto fue posible gracias a dos importantes descubrimientos: las membranas asimétricas y las membranas tipo "composite". El primero de ellos se debe a Loeb y Sourirajan, quienes a comienzo de la década de los 60 diseñaron y produjeron membranas para desalinizar agua mediante ósmosis inversa (RO). Estas membranas estaban constituidas por una delgada lámina densa de acetato de celulosa (responsable de la selectividad de la membrana) y bajo ésta una lámina microporosa del mismo material y de mayor espesor que proporciona rigidez al conjunto [Lo62]. Estas membranas combinan la selectividad que proporciona la lámina densa con el elevado flujo que se consigue al emplear una lámina densa delgada y un soporte poroso. Este tipo de membranas fue aplicada a la separación de gases en 1970 [Ga70]. El segundo avance importante se debe al descubrimiento de la elevada permeabilidad que presentan los polímeros fabricados a partir de silicona. Este hecho, unido a al desarrollo de técnicas de procesamiento de membranas de un espesor de 1000 Å aproximadamente, constituidas por múltiples láminas delgadas del copolímero caucho siliconado-policarbonato (de extraordinaria permeabilidad) de unos 150 Å de espesor cada una y dispuestas sobre un sustrato poroso, permite obtener flujos gaseosos competitivos [Wa76].

Estos dos descubrimientos impulsaron el desarrollo a comienzo de los 80 de programas sobre membranas en múltiples compañías en Europa, Estados Unidos y Japón. Entre los que podemos destacar a Dow, DuPont, Union Carbide Ube Industries, Air Products, Allied Signal, Separex y Delta Engineering, entre otras. De la misma manera, numerosos grupos en distintas universidades de Europa, Estados Unidos y Japón han contribuido con sus estudios a dotar de una base científica a dicho desarrollo. En la actualidad, los procesos de separación de gases que emplean tecnología de membrana cubren los siguientes campos: eliminación de vapores orgánicos del aire, deshidratación del aire y del gas natural, separación de alcanos y olefinas, enriquecimiento en O₂ del aire, entre otros [St94].

PARTE EXPERIMENTAL

Con el fin de estudiar el transporte de gases puros y de sus mezclas en membranas poliméricas se han diseñado y utilizado dos dispositivos experimentales. Dichos dispositivos son similares, diferenciándose básicamente en la disposición de los distintos elementos que los forman y en la geometría de la red de conducción. Esta circunstancia conlleva ligeros cambios en el método experimental y en las condiciones de utilización. El diseño de ambos dispositivos ha sido llevado a cabo procurando su fácil adecuación a todos los fenómenos de transporte de gases de interés. Así, pequeñas modificaciones permiten estudiar fenómenos isotermos y no isotermos, de la misma manera que se pueden estudiar fenómenos de gases puros y de mezclas gaseosas. Para ello nos hemos basado en la bibliografía tradicional del tema y fundamentalmente en los trabajos de Barrer y Skirrow [Ba48], van Amerongen [Am64] y Jordan et al. [Jo87]. Las contribuciones concretas de nuestro trabajo, así como las características esenciales de los materiales empleados se exponen a continuación.

2.1 Dispositivos

Los dos dispositivos empleados, que denotaremos por las letras A y B, se muestran de forma esquemática en las Figuras 2.1 y 2.2. En esencia, los experimentos realizados requieren de una membrana, que es el sujeto de estudio, la cual se inserta en lo que llamamos célula portamembranas y de una red de conducción que permite ponerla en comunicación con dispositivos de vacío, depósitos de gases, aparatos de medida de presión y de temperatura y, si es preciso, con un cromatógrafo para realizar análisis cualitativo y cuantitativo de gases.

2.2 Célula

La célula portamembranas constituye la parte central del dispositivo. Los requisitos que se le exigen son los de asiento adecuado de la membrana, de fácil y breve tiempo de termoestabilización y de débil interferencia con la obtención de resultados, de modo que no afecte a la reproducibilidad de éstos en largos periodos de tiempo. En nuestro dispositivo hemos utilizado la célula cuyo diagrama aparece en la Figura 2.3 y que hemos diseñado a partir de las empleadas por O'Brien et al. [Br86].

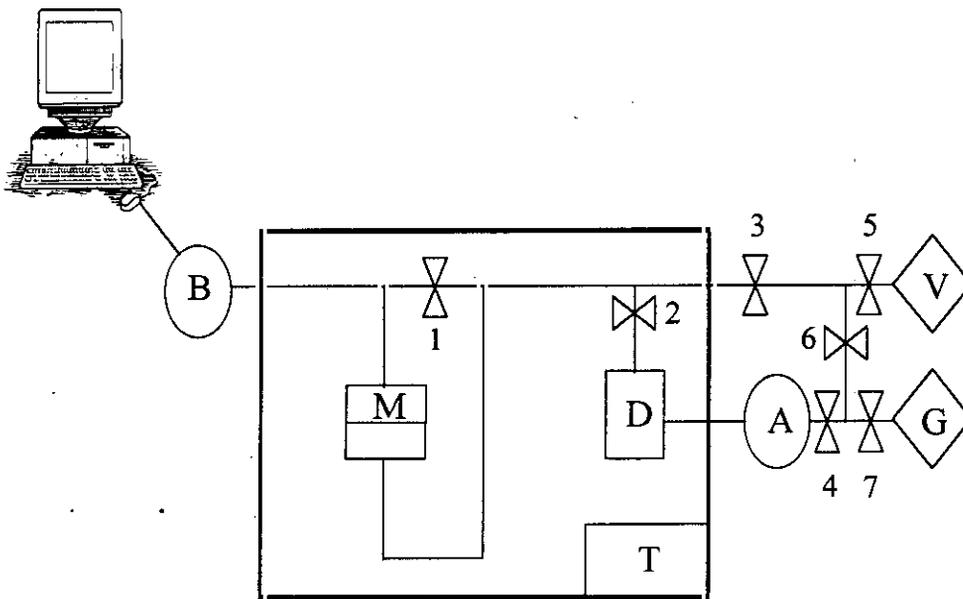


Figura 2.1 Esquema del dispositivo experimental. A: M: membrana. T: termostato. D: depósito de gas. A: sensor de alta presión. B: sensor de baja presión. V: bomba rotatoria de vacío. G: suministro de gas. 1, 2, 3 y 6: válvulas de comunicación y de cierre. 4: válvula de cierre micrométrica. 5 y 7: válvula de cierre de tipo mariposa.

Está constituida por dos piezas cilíndricas que han sido construidas en acero inoxidable 316 en el taller mecánico de esta Universidad. Presenta el mayor riesgo de pérdida de estanqueidad de todo el dispositivo, ya que existe la posibilidad de entrada de aire del exterior entre las dos partes de la misma y de paso de gas de un lado al otro por deslizamiento entre la membrana y su asiento. Para evitar dicha posibilidad decidimos emplear dos juntas tóricas en la célula. Una, fabricada en Nitrilo y con cajón en una de las dos mitades de la célula, se dispuso para impedir la entrada de aire desde el exterior.

La segunda junta tórica dispuesta de forma concéntrica con la anterior por poseer menor diámetro eliminaba la segunda posibilidad de pérdida de estanqueidad, estaba fabricada en Vitón y también tenía asiento en una de las mitades de la célula. Se eligieron estos materiales debido a su resistencia mecánica y térmica a las deformaciones. La membrana al ser colocada en la célula se apoya en ambas juntas tóricas. En estas condiciones la superficie expuesta al flujo es $4,9 \pm 0,3 \text{ cm}^2$. Esta cantidad viene determinada por la superficie de la junta tórica interior que se encuentra entre las semicélulas.

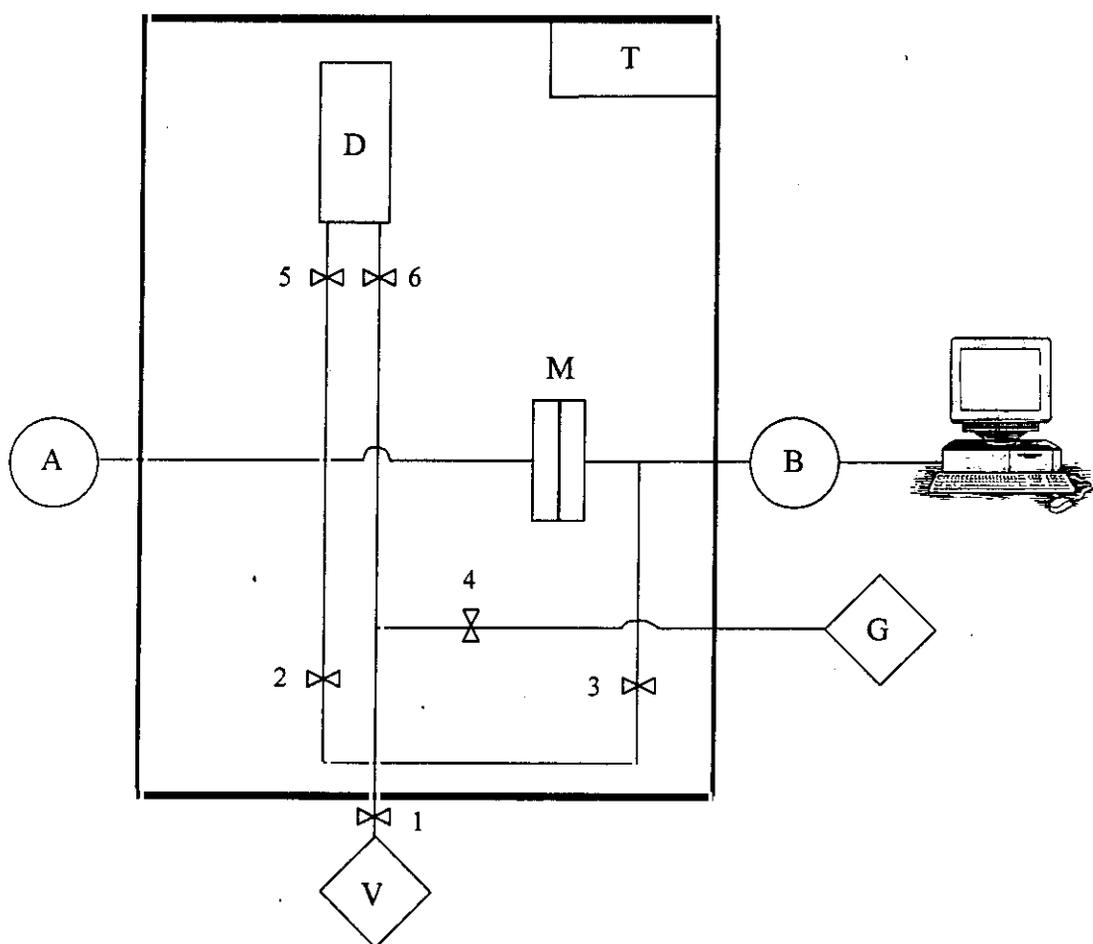


Figura 2.2 Esquema del dispositivo experimental. B: M: membrana. T: termostato. D: depósito de gas. A: sensor de alta presión. B: sensor de baja presión. V: bomba rotatoria de vacío. G: suministro de gas. Los números denotan las llaves de comunicación y de cierre.

Dado que en el proceso de medida se establece una diferencia de presiones a ambos lados de la membrana, es necesario que ésta se disponga sobre un soporte que impida un posible cambio de área efectiva o de espesor debido a su excesivo abombamiento, sobre todo cuando se trabaja a presiones elevadas. Normalmente, los soportes que se utilizan son de acero inoxidable, en forma de rejilla o de disco poroso. Dicho soporte se coloca en la zona de baja presión de la celda. Y entre la membrana y dicho soporte se insertan una o varias hojas de papel filtro para evitar deformaciones en la misma o que se quede adherida al soporte cuando el gradiente de presiones es grande. El efecto del soporte en los resultados experimentales ha sido investigado por numerosos investigadores, entre los que podemos citar a Rosen [Ro60] y a Stern et al. [St71]. En algunos casos, con objeto de fijar la membrana, se suele embutir ésta con una o dos láminas de aluminio empleando resina epoxy como pegamento, dejando libre una zona circular que es la que se expone al flujo [Jo87].

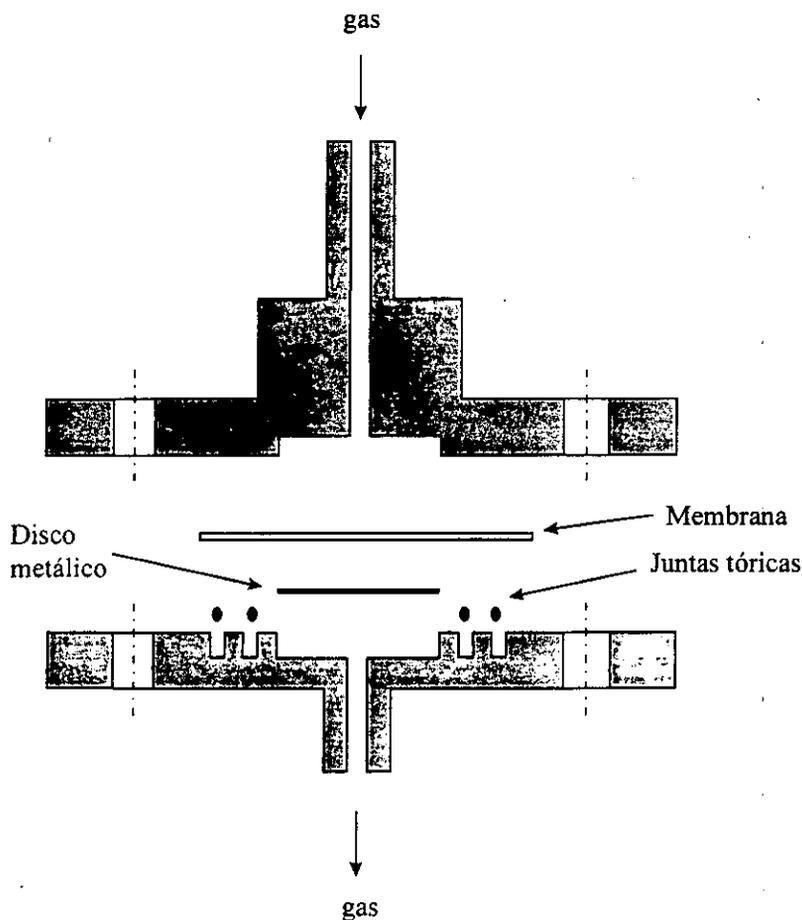


Figura 2.3 Esquema de la célula portamembrana. M: membrana. D: disco metálico. V: junta tórica interior. N: junta tórica exterior.

En nuestro trabajo hemos optado por utilizar únicamente un disco de acero inoxidable con una porosidad suficiente para que su permeabilidad sea superior en varios órdenes de magnitud a la de la membrana y, de esta forma, no interfiera en los resultados. El diámetro de este disco es de $2,50 \pm 0,01$ cm.

El cierre de la célula se hace mediante cuatro tornillos pasantes con cabeza en el exterior de la misma. En experimentos no isoterms, el cuerpo del tornillo ha de estar separado de las partes metálicas, mediante algún material no conductor del calor, por ejemplo PVC.

2.3 Red de conducción

La comunicación de la célula con el sistema de vacío y con el dispositivo de gas se realiza mediante un sistema de tubos de acero inoxidable, a lo largo de los cuales se han dispuesto un conjunto de válvulas de cierre que facilitan el método operativo de vacío, entrada de gas y termoestabilización previa. Este conjunto de tubos, conexiones y válvulas de cierre recibe el nombre de red de conducción.

El cierre y unión de todos los elementos de la red ha de hacerse con especial cuidado para evitar fugas debido al pequeño tamaño molecular de las especies con que se trabaja. Con esta intención se emplearon conectores de acero inoxidable 316 tipo SWAGELOK. Todas estas conexiones han sido suministradas por Crawford Fitting Company.

Asimismo, en los dos dispositivos experimentales puestos a punto, se han empleado algunos tubos flexibles y elásticos (Tombac) de acero inoxidable 321, los cuales tienen como misión la de eliminar las vibraciones producidas por la bomba de vacío, así como la de unir elementos que no se encuentren alineados. En el dispositivo A se empleó tan solo un tombac, mientras que en el dispositivo B fueron cinco los elementos de este tipo utilizados. Los muelles elásticos empleados fueron suministrados por Cajon Company.

Las válvulas de cierre utilizadas son de fuelle de mando manual serie "H" de la marca NUPRO y están fabricadas en acero inoxidable 316. Son de apertura rápida y la colocación de varias válvulas en distintos puntos de la red de conducción permite realizar las operaciones de vacío y de conducción de gas de forma sencilla. En el dispositivo experimental A se emplearon además una llave micrométrica de la casa Leybold, así como dos llaves de tipo mariposa de la casa Edwards (ver Figuras 2.1 y 2.2), para facilitar la entrada precisa y rápida, respectivamente, de gas en el dispositivo.

Con el objeto de que el gas alcanzara la temperatura de trabajo previamente a la realización de cada experimento, se incorporó a ambos dispositivos un depósito cilíndrico de acero inoxidable. Dicho depósito, situado en la zona termoestabilizada, contenía el gas hasta el inicio de cada sesión. El volumen del cilindro fue medido empleando la técnica de expansión con He y mediante medidas volumétricas con agua. El valor de este volumen fue de $112,0 \pm 0,3 \text{ cm}^3$.

Para termoestabilizar el sistema se sumergieron la célula y la mayor parte de la red de conducción bajo el agua controlando su temperatura mediante un termostato. La bañera que contenía el líquido termoestabilizador estaba fabricada en el caso del dispositivo A en metacrilato y en el del dispositivo B en acero inoxidable.

2.4 Sistema de medida de presiones

En los experimentos de permeación que emplean el método de presión variable/volumen constante es obvio que la variable básica, la presión, ha de ser medida con gran precisión.

En el presente trabajo se emplearon únicamente manómetros capacitivos, en los cuales no cambia significativamente el volumen con la presión permitiendo, por ello, trabajar a muy distinta presión en cada uno y en todos los experimentos. El mecanismo de medida que utilizan consiste en detectar pequeñas deflexiones en un diafragma

metálico que se encuentra en el interior de las cabezas sensoras. En una zona permanentemente aislada y con un alto vacío, existen dos electrodos capacitivos. Uno de ellos es fijo, mientras que el otro, un delgado diafragma metálico, se deflecta cuando se aplica una presión sobre él. El cambio en la capacidad eléctrica que resulta de este movimiento es medido y enviado como señal eléctrica a un monitor. Éste posee una pantalla de cristal líquido en la que se muestra el valor de la presión con un máximo de 3 dígitos y medio en nuestro caso. En dicha pantalla también se puede leer las unidades de medida seleccionadas, la cabeza sensora que proporciona la lectura, así como otras especificaciones del sistema.

Los dispositivos empleados en la medida de la presión fueron transductores CM3 INFICON. No son sensibles al tipo de gas utilizado. Sin embargo, sí son sensibles a posibles vibraciones del entorno. Además los cambios de temperatura provocan desplazamientos en el cero de medida. Por estas dos razones son necesarios frecuentes ajustes del punto cero. Para ello, el monitor dispone de un ajuste fino para corregir los desplazamientos de dicho punto. Este instrumento está diseñado para admitir hasta cuatro tipos diferentes de sensores de presión: Pirani, manómetros capacitivos, de cátodo frío e Ion.

Los sensores CM3 INFICON utilizados pueden trabajar en varios rangos operativos con tope de escala desde 1 torr hasta 10^3 torr. El rango operativo para un sensor abarca cuatro décadas. Este hecho hace que mediante el uso de varios sensores con diferente rango operativo podamos cubrir amplia y precisamente un determinado nivel de presiones.

La utilización de dos transductores con intervalos de temperatura diferentes nos permitió medir de forma conveniente la presión a ambos lados de la membrana. En la zona de entrada de gas a la célula, zona de alta presión, la presión se midió con una cabeza sensora de tipo CM100-G1000A que tiene un rango operativo de 10^{-1} a 10^3 torr ($1,33 \cdot 10^{-1}$ a $1,33 \cdot 10^3$ mbar). Mientras que en la zona de salida de gas de la célula, zona de baja presión, el sensor empleado era de tipo CM100-G10A con un rango de trabajo de 10^{-3} a 10 torr ($1,33 \cdot 10^{-3}$ a 13,3 mbar). En las Figuras 2.1 y 2.2 se puede observar la

ubicación de las cabezas sensoras en los dos dispositivos experimentales puestos a punto.

La lectura de la presión en la región de alta presión se hace de forma manual varias veces a lo largo de un experimento. Sin embargo, la lectura de la presión en la zona de baja presión tiene que hacerse de forma sucesiva en intervalos de tiempo muy cortos (en general, este intervalo de tiempo depende del tiempo que el sistema gas/membrana necesita para alcanzar las condiciones de estado estacionario), esto impide que dicha lectura pueda realizarse de forma manual. Por esta razón, desde el monitor y mediante el uso de las conexiones y cables adecuados, la señal del sensor de baja presión es enviada a un ordenador compatible, donde es recibida en un interfaz RS-232 colocado en un puerto en serie. Teniendo en cuenta el protocolo seguido en la transmisión de la señal, se elaboró un programa informático que convertía la señal eléctrica en unidades de presión. Los datos de presión quedaban de esta manera almacenados en el ordenador compatible, donde podían ser tratados mientras se realizaba y una vez finalizado el experimento de forma fácil y cómoda. El empleo de un ordenador y de un interfaz RS-232 permitió optimizar el proceso de toma de datos en cada uno de los experimentos que se llevaron a cabo.

2.5 Sistema de control y medida de la temperatura

2.5.1 Termostatos

Como ya comentamos anteriormente tanto la célula portamembrana como la mayor parte de la red de conducción se encontraban sumergidas bajo el agua contenida en un baño. La temperatura del agua se controlaba y medía mediante un termostato que se encontraba situado en uno de los laterales del baño. Los termostatos empleados eran de la marca Techne. En el dispositivo experimental A se empleó el modelo TE-8D, mientras que en el dispositivo B se utilizó el modelo TU-16D. Éstos poseen una resistencia calefactora de 500 W de potencia máxima que les hace conseguir la termoestabilización muy rápidamente. En la parte inferior de los mismos, sumergida

casí por completo bajo el agua, existe un pequeño ventilador que funciona continuamente para disminuir todo lo posible los gradientes de temperatura en el baño, entre la célula y los aparatos de medida.

El control de la temperatura se ejerce mediante un potenciómetro que regula la potencia de la resistencia calefactora, la cual recibe corriente siempre que la temperatura del baño sea inferior a la temperatura de referencia seleccionada, cortando la corriente en el momento en el que ésta se alcanza. Para seleccionar la temperatura se dispone en la parte superior del termostato de una rueda con un tope. Retirando el tope, la rueda puede ser girada variándose de esta manera la temperatura seleccionada, la cual puede ser leída en una pequeña pantalla de cristal líquido en la parte frontal superior del termostato. Una vez seleccionada la temperatura deseada, se ajusta el tope y la rueda queda trabada.

La medida de la temperatura se realiza empleando como elemento sensible un termómetro de contacto situado cerca de la resistencia, de forma que las variaciones de temperatura pueden ser detectadas con rapidez. La lectura de la temperatura se realiza en la pantalla de cristal líquido que posee el termostato. Las unidades en las que aparece la temperatura son grados Celsius y la precisión es de $0,1^{\circ}\text{C}$, en ambos modelos.

Las fluctuaciones de la temperatura del baño en general son pequeñas, aumentando a medida que crece la misma. Así, por ejemplo, a 85°C las fluctuaciones de temperatura son de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

2.5.2 Sensores de temperatura

La localización del termostato en un extremo del baño, así como el gran volumen del agua que ha de ser termoestabilizada, nos sugieren que pueden existir diferencias de temperatura de unas zonas a otras y entre la temperatura que indica el termómetro del termostato y la temperatura real del agua en el baño. Esta circunstancia nos movió a emplear otro sistema de medida de temperaturas. Se eligió para ello una

sonda de temperatura Pt100 en tubo protector de acero indeformable de la casa comercial Phywe. Esta sonda sumergible en agua tiene un tiempo de reacción de 10 segundos aproximadamente y un rango operativo de -20 a 300°C . Posee un cable de 1,5 m que la conecta con un monitor donde puede ser leída la temperatura con una precisión de $0,1^{\circ}\text{C}$. La utilización de dicha sonda fue doble. En primer lugar, nos permitió medir de forma fácil la temperatura en varios puntos del baño, asegurándonos de que no existían diferencias (superiores a la precisión de la sonda). En segundo lugar, la sonda era previamente calibrada, de forma que la temperatura en la zona termoestabilizada se fijaba mediante el termostato por comparación de la lectura de su termómetro con la que indicaba la sonda.

2.6 Sistemas de vacío

El dispositivo de vacío empleado fue una bomba rotatoria del modelo TRIVAC D 1,6 B suministrada por Leybold Ag. Es una bomba compacta de dos etapas y con una capacidad de aspiración de $1.6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Este tipo de bombas de vacío que están diseñadas para aspirar tanto gases como vapores, son útiles para trabajar en sistemas como el nuestro donde sea necesario un rango de vacío medio. Sin embargo, los modelos de serie, como el que hemos usado, no son útiles para trabajar con concentraciones de oxígeno superiores a la atmosférica, ni con gases peligrosos por su toxicidad o en medios extremadamente corrosivos.

El motor de transmisión del TRIVAC está montado directamente sobre la caja donde se aloja la bomba. Los árboles de la bomba y del motor están conectados mediante una unión flexible. Todas las conexiones se encuentran en la parte superior de la bomba. Y la observación del nivel del aceite se ve favorecida con la incorporación de varios prismas en el depósito del mismo.

La comunicación de la bomba con la red de conducción se realiza con un tombac (colocado antes de la válvula 5 en el dispositivo A y de la válvula 1 en el dispositivo B). De esta forma se amortiguan las vibraciones y se disminuye el riesgo de fuga desde el exterior.

2.7 Membranas

Obtención de las membranas

Las membranas fueron preparadas dentro del proyecto Brite de la C.E.E., por Manuli Stretch S.P.A. (Italia). Las materias primas empleadas en la preparación fueron copolímeros de etileno y 1-octeno, con un contenido del 8% del segundo comonomero. Todas las membranas fueron fabricadas por Dow-Chemical, Tarragona.

Todas las membranas están hechas de tres capas del mismo material, de la misma composición, pero con distintas condiciones de fabricación: A (15wt%), A (70wt%) y B (15wt%). Donde las capas A y B son Dowlex 2247 ($\rho=0,917 \text{ g/cm}^3$) y Dowlex 2291 ($\rho=0,912 \text{ g/cm}^3$), respectivamente. Un diagrama esquemático de la disposición de las capas que configuran cada membrana puede verse en la Figura 2.4. En esta figura se indican los espesores de cada una de las capas. Las diferencias entre las capas son debidas a diferencias en los grados de hidratación y empaquetamiento de las moléculas como consecuencia del procesamiento.

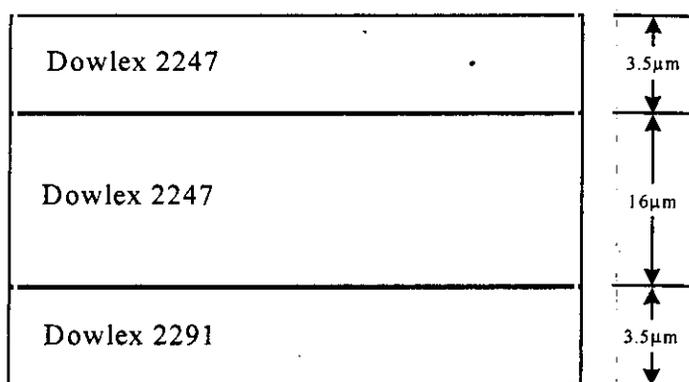


Figura 2.4 Corte transversal de una membrana.

Todas las membranas se obtuvieron mediante extrusión siguiendo el proceso indicado en la Figura 2.5. En ella pueden observarse como las películas son inyectadas por varias boquillas a diferente velocidad y con diferente distancia entre los rodillos de

enfriamiento. Además, la unión y el corte de las películas se realizaron bajo unas determinadas condiciones de depresión al vacío, distintas en cada caso.

Las membranas tipo A7 y A12 se fabricaban empleando tres boquillas de extrusión. La boquilla de extrusión denotada por 2 deposita el material A(15 wt%), la boquilla 1 deposita el material A(70 wt%) y la boquilla 3 deposita el material B(15 wt%). Las velocidades de las boquillas son 88, 29 y 88 r.p.m. para 2, 1 y 3, respectivamente. Las distancias entre la salida de cada boquilla y el rodillo de enfriamiento (enfriado con agua a 20°C) y entre la boquilla a la salida y la línea de escarcha eran 15 y 5 mm, respectivamente. La depresión de corte al vacío era de 2,05 cmHg para la membrana tipo A7 y de 5.00 cmHg para la A12, siendo la velocidad de éste 200 r.p.m. para ambas membranas.

Las membranas tipo A1 y A14 eran fabricadas con las mismas boquillas, pero moviéndose todos a la misma velocidad. Asimismo, la línea de velocidad y la distancia entre la boquilla a la salida y la línea de escarcha eran las mismas que en el caso anterior.

La temperatura de fabricación a la salida de las membranas era de 270°C en todos los casos.

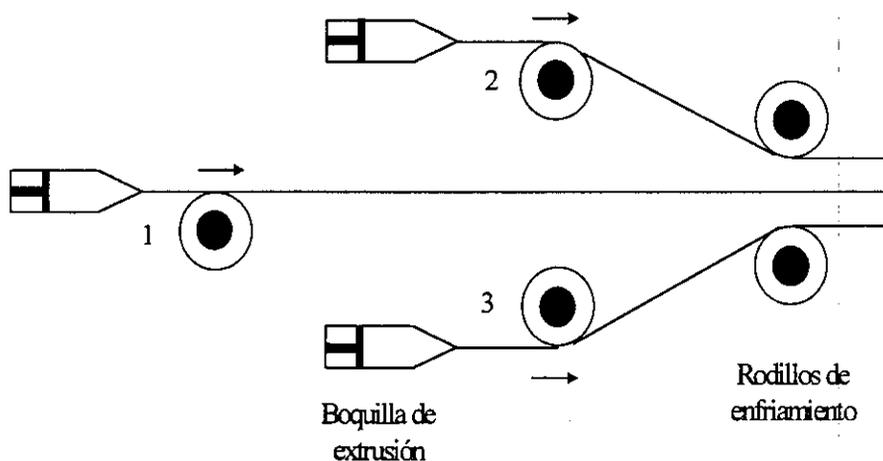


Figura 2.5 Esquema del procesamiento de las membranas de LLDPE.

Caracterización de las membranas

El comportamiento térmico de las membranas era analizado por medio de un calorímetro Perkin–Elmer DSC–4 a una velocidad de calentamiento de 8°C/min. Los termogramas de las películas exhibían un pico simple que corresponde a la fusión de la fase cristalina. Dicho pico parte de una línea base y alcanza su máximo en 60°C para A1, a 120°C para A14, a los 40°C se observa el pico para A7 y A12, seguido de una gran endoterma de fusión que se extiende desde 90°C hasta 127°C, estando el pico máximo centrado en 122°C. Las posiciones de los pequeños picos centrados en torno a 40 y 60°C se corresponde con el proceso de fusión de pequeños cristales y el resto están asociados a la endoterma de fusión del polímero.

El grado de cristalinidad de las membranas era determinado mediante espectroscopía Raman, empleando un Ramanor U 1000 equipado con un doble monocromador con dos redes holográficas planas de 1800 g/mm. Las fracciones de material amorfo y cristalino se encuentran recogidas en la Tabla 2.1. La fracción de material interfacial presente en las muestras puede ser calculado fácilmente una vez que se conoce la relación amorfo/cristalino.

Tabla 2.1 Características morfológicas de las membranas estudiadas.

	LLDPE A1	LLDPE A7	LLDPE A12	LLDPE A14
Fracción cristalina	0,25	0,30	0,30	0,24
Fracción amorfa	0,65	0,58	0,57	0,60
Fracción interfacial	0,10	0,12	0,13	0,16

Como resultado de las condiciones de fabricación impuestas, las membranas están orientadas en la dirección de estiramiento que definen las boquillas de extrusión acopladas a los rodillos. Debido a ello las láminas pueden exhibir birrefringencia. La birrefringencia ha sido analizado por medio de un microscopio Amplival Pol a temperatura ambiente. Los valores encontrados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2.2 Características ópticas de las membranas estudiadas.

LLDPE A1	LLDPE A7	LLDPE A12	LLDPE A14
$1,4 \cdot 10^{-3} \Delta n$	$3,6 \cdot 10^{-3} \Delta n$	$2,6 \cdot 10^{-3} \Delta n$	$2,9 \cdot 10^{-3} \Delta n$

La combinación de un grado de cristalinidad relativamente bajo y de una orientación moderada confiere a las membranas de una características físicas especiales, en particular, de unas excelentes propiedades mecánicas. Si además tenemos en cuenta la facilidad de procesamiento de las mismas, es fácil comprender la gran importancia comercial que tienen en la industria del empaquetado, siendo éste su principal uso. Se considera necesario, debido al carácter de sus aplicaciones, no sólo un estudio del transporte gaseoso en las membranas, sino también en muestras sometidas a estiramiento.

2.8 Gases

Los gases empleados en los experimentos fueron cuatro: oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno y helio. La pureza, en tanto por ciento por mol, del O₂, He y N₂ fue del 99,999 %; mientras que la del CO₂ fue del 99,998 %. En todos los casos, los gases eran utilizados directamente de las bombonas que nos facilitaba el distribuidor sin posterior purificación o dehumidificación.

Los cuatro gases elegidos son “gases permanentes” (este término es relativo, ya que incluso el gas más volátil puede ser condensado empleando medios criogénicos) puesto que el estudio de transporte en membranas de LLDPE se restringió a este tipo de

gases. El He fue elegido porque es químicamente inerte y su pequeño tamaño molecular lo convierte en ideal para penetrar estructuras poliméricas. Consideramos que podía ser interesante evaluar el poder separador O_2/N_2 en LLDPE, además la pequeña diferencia entre sus diámetros moleculares los hace muy interesantes en los estudios de difusión. La solubilidad de CO_2 en PE es bastante superior a la del resto de los gases permanentes tradicionales. Esta circunstancia hace que los posibles efectos que aparecen en polímeros debido a elevados niveles de soluto aumenten al emplear este gas como permeante. Esta es la razón que nos llevó a incluir el CO_2 entre los gases a utilizar.

2.9 Microscopio electrónico

Se tomaron fotografías de las membranas mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Para su obtención se dispuso de un microscopio electrónico de barrido de la casa JEOL modelo JSM 6300 (Dpto. de Ciencias de Materiales. U.P.M.).

2.10 Calorimetría diferencial

El estudio de la conducta térmica de las membranas se llevó a cabo mediante un calorímetro Perkin-Elmer DSC-7 (Dpto. Física Aplicada. U.C.L.M.).

2.11 Experimentos termomecánicos

La conducta viscoelástica de las membranas fue analizada mediante un aparato PL-DMTA Mark-II (Dpto. Termodinámica Aplicada. U.P.V.).

FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1 Generalidades

3.1.1 Equilibrio y aspectos dinámicos

Una membrana polimérica homogénea se define como una película densa que separa dos fases y restringe el transporte de diversas especies químicas a su través de manera específica y diferencial.

Cuando la fuerza impulsora del proceso de transporte es la presión que ejerce un gas o una mezcla gaseosa sobre una de las superficies de la membrana, el flujo másico a través de ésta se denomina permeación gaseosa.

Es de aceptación general que la permeación de gases a través de membranas densas poliméricas puede ser descrita mediante el mecanismo de disolución-difusión propuesto originalmente por Graham [Gr66],[Pa81]. Según dicho mecanismo, en una primera etapa el gas se disuelve en la superficie exterior de la membrana. El establecimiento de las condiciones de equilibrio termodinámico entre el gas en contacto con la superficie exterior de la membrana y el gas disuelto en dicha superficie depende del tipo de polímero que constituye la membrana y del gas. En una segunda etapa, la agitación térmica de los segmentos y de las cadenas poliméricas genera lo que podrían llamarse "cavidades" transitorias que permiten que las moléculas de gas se difundan. Y, por último, cuando el gas alcanza la superficie opuesta de la membrana abandona la misma evaporándose.

El término permeación hace referencia al transporte total de masa a través de la membrana, mientras que el término difusión se utiliza para describir los movimientos de las moléculas de gas que tienen lugar en el interior de la membrana. De manera que el término permeación engloba los procesos de disolución y de difusión molecular en la membrana. Aunque mediante estos conceptos se expresa con claridad la esencia del proceso de transporte, resulta útil obtener una expresión que permita estudiar por separado las contribuciones de los mecanismos de disolución y de difusión.

3.1.2 Ecuaciones macroscópicas

Las membranas homogéneas se obtienen a partir de polímeros amorfos o semicristalinos. En ambos casos, tanto el flujo de gas como la dependencia de éste con la presión y la temperatura, se ven modificados por los cambios estructurales que sufre el polímero por encima y por debajo de su temperatura de transición vítrea, T_g . Así, para temperaturas mayores que T_g , el polímero se muestra blando, flexible y elástico, características que definen el denominado estado elastomérico. Por debajo de T_g , se vuelve duro y frágil, definiendo el estado vítreo. En el primer caso, al poner en contacto un gas, a una presión determinada, con la superficie de la membrana, se establece en ésta el estado de equilibrio de disolución, en tiempos mucho más cortos que los del proceso de difusión molecular en la matriz polimérica. Por el contrario, en estado vítreo, al ser los movimientos de las cadenas o de los segmentos poliméricos mucho más lentos, no se homogeneiza completamente el sistema gas-membrana en los tiempos característicos de difusión. Las moléculas de gas pueden, en este caso, depositarse en zonas de baja densidad que poseen tamaño y movilidad variables. La existencia, previamente al contacto con el gas, de estas zonas, denominadas microcavidades o huecos, afecta al proceso de transporte de éste, ya que, como se ha dicho, de ordinario el polímero en estado vítreo no se encuentra en estado de equilibrio real, en los tiempos de medidas experimentales de disolución o de difusión. Por lo tanto, el fenómeno de permeación gaseosa, el cual es el resultado de estos procesos, debe ser estudiado separadamente por encima y por debajo de la temperatura de transición vítrea T_g [Se89].

En el caso de membranas en estado elastomérico, la permeación está controlada fundamentalmente por el proceso de difusión molecular. En membranas homogéneas e isotropas este proceso satisface, en general, la primera y la segunda ley de Fick. Si consideramos la membrana como una hiperesfera de dimensión v y área suficientemente grande ($v = 1$ para una membrana plana, $v = 2$ para un cilindro hueco y $v = 3$ para una superficie esférica), las dos leyes de Fick pueden ser descritas mediante las ecuaciones [Fr81],[Ba74],[St81]:

$$J = -\omega_v \cdot r^{v-1} \cdot D(c) \cdot \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \quad 3.1$$

y

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^{v-1}} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r^{v-1} \cdot D(c) \cdot \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right] \quad R_1 < r < R_2 \quad 3.2$$

donde J es el flujo de gas que pasa por unidad de tiempo a través de una superficie de área unidad perpendicular a la dirección del gradiente de concentración, $c(r,t)$ es la concentración local de gas disuelto en la membrana, $D(c)$ es el coeficiente de difusión y ω_v es un constante dependiente de la geometría que toma los valores $\omega_1 = 1$ para una membrana plana, $\omega_2 = 2\pi$ para una membrana en forma de cilindro hueco y $\omega_3 = 4\pi$ para una superficie esférica. Las dos leyes de Fick, tal como están escritas arriba, sólo son aplicables a membranas homogéneas e isotropas.

Fijando la geometría del sistema, así como las condiciones iniciales y las de contorno, las ecuaciones de Fick pueden ser resueltas para cada caso particular. De la ecuación 3.1, se puede conocer el flujo de gas a través de la membrana y de la 3.2 se obtiene información acerca de la evolución temporal del perfil de concentración en el interior de la membrana. En la bibliografía tradicional podemos encontrar recogidos diversos métodos para resolver las ecuaciones de Fick [Ba51], [Jo52], [Cr75].

La difusión se denomina "Fickiana" cuando el coeficiente de difusión D y las condiciones de contorno son independientes del tiempo y las dos leyes de Fick se cumplen. Éste es el caso, en general, de la difusión de moléculas de pequeño tamaño en elastómeros. El coeficiente de difusión es función de la concentración, de la temperatura y de la diferencia de presión impuesta. Por su parte, la concentración del gas disuelto en la membrana viene determinada por la solubilidad y por la presión del gas, de manera que en condiciones de equilibrio de disolución (estado obtenido en tiempos muy cortos en elastómeros), se cumple

$$c = S(c)p \quad 3.3$$

donde S recibe el nombre de coeficiente de solubilidad y expresa la distribución de moléculas entre las fases gaseosa y polimérica. Si la concentración de gas disuelto en la membrana es suficientemente pequeña, disoluciones muy diluidas, la ecuación 3.3 se reduce a la ley de Henry, esto es, $\lim_{c \rightarrow 0} S(c) = S_0$, donde $S_0 = k_D$ es una constante.

Desde un punto de vista práctico, como la concentración no puede medirse directamente, es preferible conocer el flujo molecular en función de la presión de trabajo. A una temperatura dada, constante, el transporte másico total a través de la membrana alcanza el estado estacionario si la diferencia de presiones establecida entre sus caras es mantenida constante. En este caso, para una membrana elastomérica homogénea plana de espesor l , la primera ley de Fick puede escribirse como sigue:

$$J_s = D \frac{\Delta c}{l} \quad 3.4$$

donde J_s es el flujo molecular en condiciones de estado estacionario y Δc la diferencia de concentraciones entre las caras exteriores de la membrana. Las ecuaciones 3.3 y 3.4 conducen a la relación:

$$J_s = DS \frac{\Delta p}{l} = P \frac{\Delta p}{l} \quad 3.5$$

quedando definido el coeficiente de permeabilidad $P \equiv DS$, para el proceso de transporte en conjunto [Ko87],[Fr83],[St90].

En las condiciones normales de trabajo, la presión aplicada en una de las caras de la membrana es mucho mayor que la existente en la otra, de manera que podemos escribir

$$J_s = P \frac{p}{l} \quad 3.6$$

siendo p la presión ejercida en la zona de alta presión. La solubilidad S se evalúa en la cara de la membrana expuesta a dicha presión p , donde la concentración de gas disuelto es c

$$S = \frac{c}{p} = k_D \quad 3.7$$

En definitiva, las características del transporte gaseoso en membranas elastoméricas puede resumirse en la independencia de los coeficientes de solubilidad y difusión con la concentración y del de permeabilidad con la presión.

Las características de transporte, en general, y de solubilidad, en particular, de un gas en una membrana polimérica homogénea son modificadas de forma importante cuando la temperatura desciende por debajo de la temperatura de transición vítrea.

El proceso de disolución se ha tratado de explicar mediante el denominado modelo de "doble sorción", el cual postula que el gas se disuelve según dos mecanismos distintos. Uno de ellos es el del proceso ordinario, absorción molecular en las cadenas de polímero, como en elastómeros, de manera que la concentración y la presión del gas se relacionan de acuerdo a la ley de Henry, $c_D = k_D p$. El otro mecanismo es el de adsorción de las moléculas de gas en las microcavidades presentes en la matriz del polímero vítreo. En este caso, la concentración de moléculas disueltas, c_H , se relaciona con la presión de equilibrio mediante una isoterma tipo Langmuir:

$$c_H = \frac{c_H' bp}{1 + bp} \quad 3.8$$

donde c_H' recibe el nombre de capacidad de saturación molecular de las microcavidades y b es la denominada constante de afinidad de las microcavidades que representa la razón entre las velocidades de sorción-desorción del gas en éstas.

El modelo postula que las dos poblaciones asociadas a los dos mecanismos están en equilibrio dinámico entre sí, es decir, que localmente existe un intercambio muy rápido de moléculas entre ambos modos de sorción que conduce al equilibrio local entre c_D y c_H' [As75]. Así pues, la isoterma de solubilidad para el proceso será (es decir, la expresión para el estado vítreo correspondiente a la ecuación 3.7 para el estado elastomérico):

$$S = \frac{c}{p} = k_D + \frac{c_H' b}{1 + bp} \quad 3.9$$

Inicialmente se sugirió que solamente la población disuelta por el mecanismo ordinario era móvil, mientras que la población retenida en las microcavidades se encontraba inmovilizada, y por tanto no contribuía al flujo. De modo que, la forma apropiada de la ley de Fick sería:

$$J = -D \frac{dc_D}{dx} \quad 3.10$$

con lo que el coeficiente de permeabilidad en el estado estacionario viene expresado en este caso como

$$P = k_D D \quad 3.11$$

es decir, independiente de la presión y función, sólo, de la temperatura y de la naturaleza del gas [Vi65].

Petropoulos [Pe70] especuló sobre la posibilidad de que la población de moléculas disueltas según el modo de Langmuir poseyera cierta movilidad y propuso una formulación más general de la ley de Fick:

$$J = -D_D \frac{dc_D}{dx} - D_H \frac{dc_H}{dx} \quad 3.12$$

donde D_D y D_H son los coeficientes de difusión correspondientes a las dos poblaciones de moléculas. Esta ecuación de transporte puede ser resuelta (admitiendo las mismas condiciones experimentales que se impusieron para el caso de elastómeros), obteniéndose la siguiente expresión para el coeficiente de permeabilidad, en este otro caso:

$$P = k_D D \left(1 + \frac{FK}{1+bp} \right) \quad 3.13$$

donde se han empleado las siguientes funciones para simplificar: $K = c_H b / k_D$, $F = D_H / D_D$ y $D = D_D$ [Pa79].

Otra forma de describir el proceso de difusión molecular puede hacerse si imaginamos las moléculas de gas desplazándose a través de la membrana, la que a su vez es visualizada como un medio viscoso que ofrece una resistencia, f , al paso del gas. El desplazamiento está originado por la acción de una fuerza que, en el caso particular de la permeación gaseosa, es el gradiente de concentración dc/dx [Mu92]. Conviene aclarar que, en sentido estricto, este gradiente de concentración no es una fuerza. Consideremos dos planos paralelos separados una distancia dx . Admitamos, además, que la energía media por molécula en uno de los planos es q y en el otro $q+dq$. En estas condiciones, el trabajo necesario para mover una molécula una distancia dx desde un plano a otro será dq . Con lo cual, la fuerza impulsora será dq/dx . Por otra parte, podemos tomar la energía media por mol en un sistema uniforme como la función molar parcial de Gibbs \bar{G} , o potencial químico μ . La energía media por molécula será μ/N , donde N es el número de Avogadro. Si esta energía es la que se disipa en el movimiento

de una molécula bajo la acción del gradiente de potencial químico, la fuerza impulsora por molécula será :

$$X = -\frac{1}{N} \frac{d\mu}{dx} \quad 3.14$$

Si admitimos que la resistencia que ofrece el medio al paso de la molécula es dependiente de la velocidad de la misma, la velocidad media molecular de un plano al siguiente puede escribirse como:

$$v = \frac{X}{f} \quad 3.15$$

Si c es la concentración molar de gas, el número de moles que pasan a través del área unitaria en la unidad de tiempo, J , puede escribirse de la siguiente manera:

$$J = vc \quad 3.16$$

Ayudándonos de las ecuaciones 3.14 a 3.16, podemos encontrar una sencilla relación entre el flujo y el gradiente de potencial químico:

$$J = -\frac{c}{Nf} \frac{d\mu}{dx} \quad 3.17$$

Nuestro interés está en el proceso de transporte originado por una diferencia de concentraciones, por lo cual, trataremos de relacionar el gradiente de potencial químico con la diferencia de concentración. Se puede demostrar, empleando ideas básicas de Termodinámica, que el potencial químico de una disolución puede ser escrito como:

$$\mu = \mu^\circ + R \cdot T \cdot \ln a \quad 3.18$$

donde μ° es el potencial químico en el estado estándar y a es la actividad termodinámica. Entonces, empleando la ecuación 3.17, se puede escribir el flujo como sigue

$$J = -\left(\frac{RT}{Nf}\right)\left(\frac{d \ln a}{d \ln c}\right) \frac{dc}{dx} \quad 3.19$$

Y si comparamos esta ecuación con la primera ley de Fick, particularizada para el caso de una membrana plana y flujo de gas en la dirección x (ecuación 3.1 con $\omega_1 = 1$), el coeficiente de difusión será

$$D = \left(\frac{RT}{Nf}\right)\left(\frac{d \ln a}{d \ln c}\right) \quad 3.20$$

La cantidad RT/Nf suele recibir el nombre de coeficiente de difusión termodinámico, D_T , con lo cual podemos escribir que

$$D = D_T \left(\frac{d \ln a}{d \ln c}\right) \quad 3.21$$

De la anterior relación se desprende que el coeficiente de difusión, D , es el producto de un factor termodinámico (la derivada parcial del logaritmo de la actividad del gas en la membrana) y de un factor de movilidad (el coeficiente de difusión termodinámico).

Si la disolución gas-polímero fuera ideal, la actividad termodinámica y la concentración serían iguales, de manera que el potencial químico podría escribirse como

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln c \quad 3.22$$

En estas condiciones, el coeficiente de difusión de la primera ley de Fick coincidirá con el coeficiente de difusión termodinámico.

La ecuación 3.17 es de gran utilidad si tenemos en cuenta que la variación del potencial químico no sólo puede ser originada por diferencias de concentración, sino también por diferencias de temperatura, presión hidrostática o potencial eléctrico. De manera que podemos relacionar transporte de materia con gradientes de temperatura, de presión hidrostática o de potencial eléctrico.

3.1.3 Medida de coeficientes de difusión y de permeabilidad

Las dos ecuaciones de la ley de Fick proporcionan una técnica muy simple para determinar experimentalmente los coeficientes de difusión y de permeabilidad. Dicha técnica, que se conoce con el nombre de método del “time-lag”, fue propuesta por Daynes [Da20] y Barrer [Ba51].

Imaginemos una membrana con simetría plana (con una área A y un espesor l), a la que se supone inicialmente libre de gas:

$$c(x,0) = 0 \quad 0 \leq x \leq l \quad 3.23$$

La membrana está colocada de tal manera que separa dos compartimentos (que suelen recibir el nombre de semicélulas) de volúmenes conocidos y en los que se hace el vacío. La temperatura se mantiene constante a lo largo de toda la experiencia. En un determinado instante de tiempo, que se toma como $t = 0$, se permite al gas entrar en contacto con una de las superficies de la membrana, alcanzándose en ella una concentración de equilibrio c_1 , correspondiente a una presión p_1 . El proceso de transporte conduce a un incremento de presión, p_2 , en la semicélula opuesta que se mide en función del tiempo. Usualmente se admite que la presión del gas a ambos lados de la membrana permanece constante. En consecuencia, las condiciones de contorno serán:

$$\begin{aligned} c(0,t) &= c_1 \\ c(l,t) &= c_2 \end{aligned} \quad 3.24$$

Donde c_1 y c_2 las concentraciones de gas en las superficies de la membrana, correspondientes a las presiones p_1 y p_2 , respectivamente, las cuales suponemos constantes.

La segunda ley de Fick, para esta geometría en particular, está expresada como sigue:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad 3.25$$

También se suele admitir que el coeficiente de difusión D no depende de la concentración, c , de gas en la membrana.

La solución se puede obtener por varios métodos. Normalmente, se utiliza el de separación de variables, obteniendo la solución en forma de series de Fourier para la variable espacial y en forma de exponencial para la variable temporal. De esta forma, la concentración de gas en el interior de la membrana en un instante de tiempo t es:

$$c(x, l) = c_1 + (c_2 - c_1) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_2 \cos n\pi - c_1}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{l} \exp\left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \quad 3.26$$

donde n es un entero.

La cantidad total de gas que se ha difundido a través de la membrana en el instante t , según la primera ley de Fick, es $J = - \int_0^l D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=l} dt$, por lo que podemos escribir que

$$J = D (c_1 - c_2) \frac{t}{l} + \frac{2l}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_1 \cos n\pi - c_2}{n^2} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \right\} \quad 3.27$$

Normalmente, el volumen de la zona de salida del gas se hace suficientemente grande para que en el transcurso del experimento la presión en esta región sea siempre

muy pequeña comparada con la presión en la zona de entrada del gas, de forma que la concentración, c_2 , del gas en la superficie $x = l$ de la membrana puede ser despreciada. Entonces, rescribiendo J

$$\frac{J}{lc_1} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \quad 3.28$$

Para tiempos suficientemente grandes los términos de la exponencial pueden ser despreciados y la solución se aproxima a una línea recta, esto es

$$J = \frac{Dc_1}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad 3.29$$

De forma que al extrapolar esta relación lineal hasta cortar el eje de tiempos se obtiene un valor, θ , denominado tiempo de retardo o “time-lag” que nos permite conocer fácilmente el valor del coeficiente de difusión

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad 3.30$$

El coeficiente de permeabilidad se obtiene de la porción lineal de la curva J (cuando se ha alcanzado el estado estacionario) empleando la ecuación 3.6 con las unidades apropiadas. Y, por último, el valor del coeficiente de solubilidad se consigue del producto de los coeficientes de difusión y de permeabilidad.

Se considera una buena aproximación es admitir que el estado estacionario se alcanza de 3 a 6 veces el “time-lag”. Sin embargo, para cada caso particular se suelen buscar tiempos suficientemente grandes comparados con los del establecimiento del estado de equilibrio de disolución.

Holstein encontró una solución al problema de difusión descrito por las ecuaciones 3.23 a 3.25, válida para tiempos cortos. Esta solución es:

$$J = 2c_1 \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} \exp\left[-(2m+1)^2 l^2 / 4Dt\right] \quad 3.31$$

Esta serie converge rápidamente para pequeños valores de t . Rogers et al. [Ro54] tomaron únicamente el primer término de la serie, obteniendo

$$\ln(t^{1/2} J) = \ln\left[2c_1 \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2}\right] - \frac{l^2}{4Dt} \quad 3.32$$

Si se representa $\ln(t^{1/2} J)$ frente a $1/t$, se obtiene una línea recta de pendiente $-l^2/4D$, de la cual se puede obtener el valor de D , si se conoce el espesor de la muestra.

3.2 Efecto de la presión en el transporte gaseoso en polímeros

En la Figura 3.1 queda recogida, básicamente, la conducta exhibida por la permeabilidad de gases y vapores, al variar la presión, en polímeros [Ko87]. La dependencia de la permeabilidad con la presión representada en la Figura 3.1 (a) es la que se encuentra en la permeación de gases de pequeño tamaño molecular en polímeros elastoméricos en el límite de baja y media presión. La respuesta (b) es característica de polímeros elastoméricos en los cuales el efecto de plastificación, por parte del penetrante, es importante. La conducta representada en (c) puede encontrarse en polímeros en estado vítreo y la respuesta (d) es una combinación de las respuestas (b) y (c).

Dada la naturaleza dual del mecanismo de permeación en membranas poliméricas (disolución-difusión), parece apropiado que el estudio de la influencia de la presión aplicada en la permeabilidad de gases y vapores se lleve a cabo analizando de forma separada la difusividad y la solubilidad.

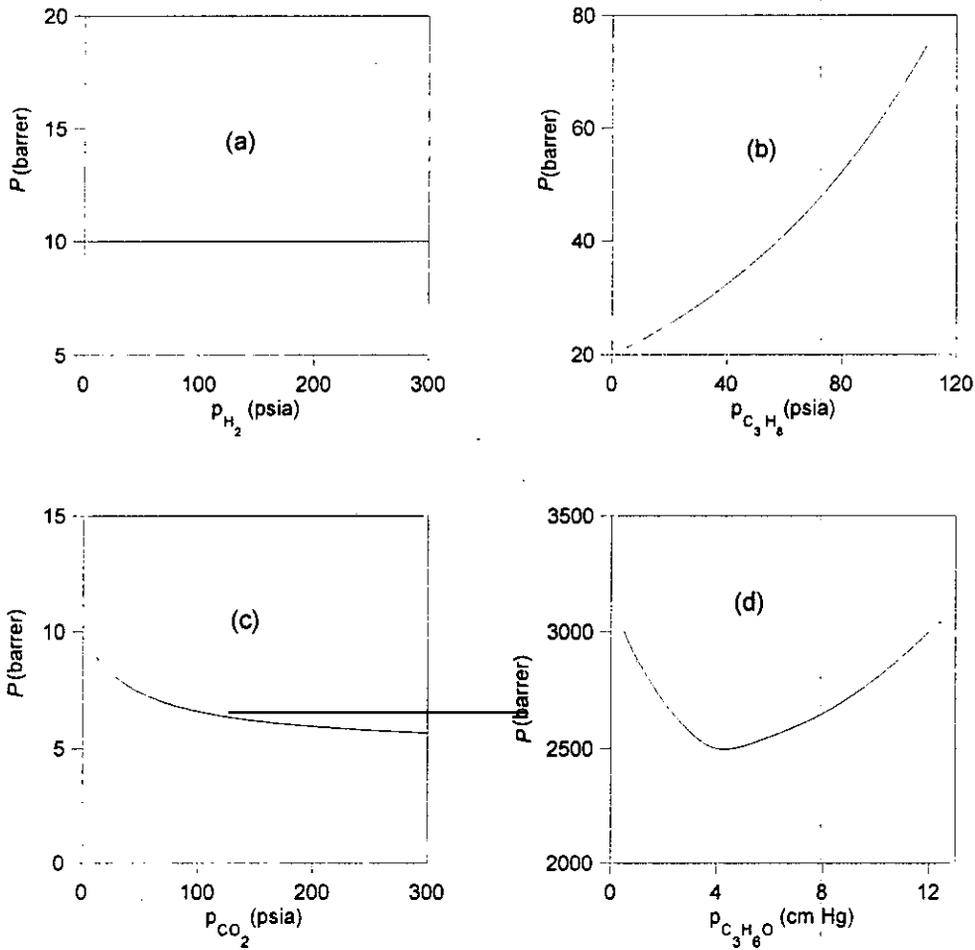


Figura 3.1. Dependencia del coeficiente de permeabilidad con la presión en varios sistemas: (a) H_2 / polietileno, (b) C_3H_8 / polietileno, (c) CO_2 / policarbonato, (d) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ / etilcelulosa.

Como se muestra en la Figura 3.2, la isoterma de sorción de gases y vapores en polímeros puede presentar una gran variedad de formas. La disolución de gases en elastoméricos y de gases en polímeros vítreos en pequeñas concentraciones exhibe el comportamiento representado en (a). En aquellos sistemas en los que el grado de compatibilidad entre el penetrante y el polímero es elevado se pueden encontrar isotermas como la mostrada en (b) (son los efectos de agregación, “clustering”, y de hinchamiento, “swelling”). La respuesta (c) es característica de gases en polímeros vítreos hasta presiones intermedias. La isoterma representada en (d) es observada, en determinadas condiciones, para vapores y gases fácilmente condensables en polímeros vítreos.

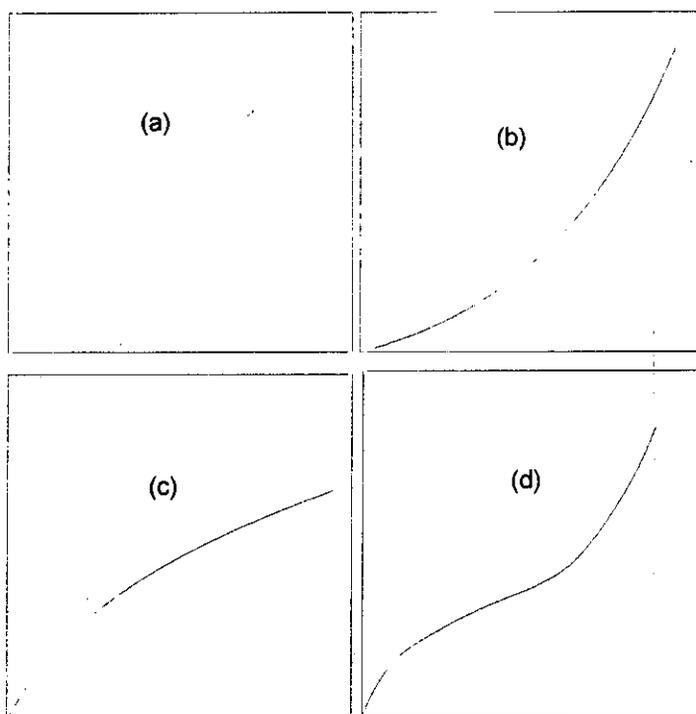


Figura 3.2. Representación esquemática de algunas de las formas que toman las isothermas de sorción $c = c(p)$.

En la Figura 3.3 están representadas algunas de las conductas exhibidas por la difusividad en polímeros. La respuesta (a) es característica de la difusión de gases en polímeros elastoméricos. En el caso de que el polímero se exponga a vapores orgánicos, el coeficiente de difusión suele aumentar exponencialmente con la concentración, tal como se muestra en (b), debido al efecto de plastificación. La respuesta de $D(c)$ frente a c , representada en (c), es característica de la difusión en polímeros vítreos a baja concentración de penetrante. En algunos sistemas, el coeficiente de difusión disminuye con la concentración, tal como se muestra en (d), debido a que la agregación puede ser muy importante a elevadas concentraciones.

En el caso particular del transporte gaseoso en polímeros elastoméricos, la permeabilidad no suele presentar cambio alguno al variar la presión aplicada (con la concentración de gas en el polímero, en el caso de la difusividad) en el rango de baja y media presión (Figuras 3.1a y 3.3a). Se observa, además, que la solubilidad está dentro de los límites de la validez de la ley de Henry (Figura 3.2a). Podemos citar, por ejemplo, el estudio de Michaels y Bixler acerca del transporte gaseoso en polietileno [Mi61].

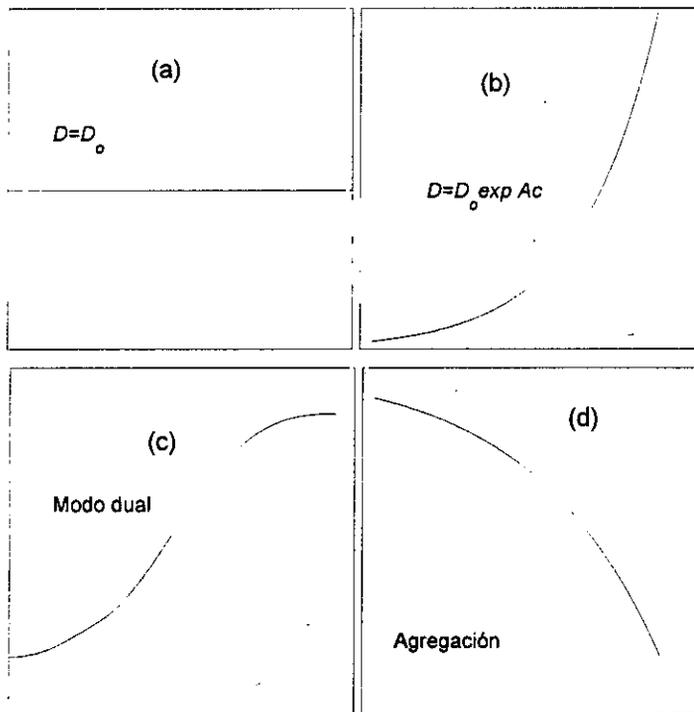


Figura 3.3. Representación esquemática de las dependencias típicas del coeficiente de difusión con la concentración.

Si el rango de presiones de trabajo aumenta hasta alcanzar valores muy superiores al nivel atmosférico, diversos trabajos experimentales sugieren que el proceso de transporte puede ser más complejo que lo expuesto arriba (consultar, por ejemplo, [Lo65],[Li69],[St69]). En este caso, se encuentra que el coeficiente de permeabilidad puede cambiar exponencialmente al variar la presión aplicada y el de difusión hacerlo de la misma manera con la concentración (Figuras 3.1b y 3.3b). Stern, Frisch y colaboradores desarrollaron un modelo para explicar esta conducta, en términos del volumen libre del sistema [St83],[St83b],[St86]. En dicho modelo, el cual es una ampliación del modelo de Fujita, se contempla que un aumento de la presión aplicada puede tener dos efectos opuestos: un aumento de la concentración de gas disuelto en la membrana, que produciría un aumento del volumen libre del sistema, o un aumento de la presión hidrostática sobre la membrana, produciendo una disminución del volumen libre. El efecto neto producido al variar la presión determinará la variación del coeficiente de permeabilidad (para una exposición más detallada de este modelo, consultar el Apéndice A).

3.3 Influencia de la temperatura

Una de las variables que mayor influencia ejerce en las propiedades físico-químicas de un polímero y, en consecuencia, en la difusividad de gases en membranas poliméricas es la temperatura. Podemos hacernos una idea de la magnitud que este efecto alcanza en algunos sistemas, si nos fijamos en la difusión de oxígeno en acetato de polivinilo. En este sistema, en concreto, la difusividad se ve aumentada en un 100% cuando se eleva la temperatura tan solo en 10 grados desde 30 hasta 40°C [Me54].

Han sido numerosos los intentos realizados para explicar la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura, así como las relaciones observadas entre el tamaño de la molécula de permeante y la energía de difusión. La mayor parte de los modelos, o mecanismos, de difusión propuestos se pueden clasificar, básicamente, en dos grupos: los modelos de "Volumen Libre" y los modelos moleculares. Los primeros están basados, generalmente, en la teoría de fluctuaciones de Slater [Sl39] o en el modelo de transporte en líquidos de Cohen y Turnbull [Co59]. En particular, podemos destacar los modelos propuestos por Fujita [Fu61] y por Vrentas y Duda [Vr76]. Estas teorías no ofrecen una descripción detallada microscópica del sistema polímero-penetrante sino que relacionan el coeficiente de difusión con una magnitud del sistema denominada volumen libre. Estas teorías son de carácter fenomenológico. Por el contrario, las teorías moleculares modelan el proceso de difusión mediante movimientos específicos de las moléculas de penetrante y de las cadenas poliméricas teniendo en cuenta, además, las fuerzas intermoleculares que intervienen. Entre estos modelos podemos citar el de Brandt [Br59], el de DiBenedetto [Be63] o el de Pace y Datyner [Pa79].

Las expresiones que todos estos modelos proponen para la dependencia con la temperatura son similares en cuanto a su forma funcional respecta, puesto que todas ellas han de contener la relación de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad 3.33$$

y

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad 3.34$$

donde D y P son la difusividad y la permeabilidad, D_0 y P_0 son los factores preexponenciales y E_D y E_p son las energías de activación de los procesos de difusión y de permeación, respectivamente. Igualmente, la variación de la solubilidad con la temperatura obedece a una relación de tipo Arrhenius, con entalpía ΔH_S que de acuerdo a la relación entre los coeficientes de transporte cumple:

$$E_p = E_D + \Delta H_S \quad 3.35$$

Uno de los primeros estudios sobre el efecto de la temperatura en la difusión de gases en polímeros fue llevado a cabo por Barrer [Ba51]. Barrer visualizó el desplazamiento de las moléculas de gas en el interior del polímero como una sucesión de saltos a través de los huecos transitorios que la agitación térmica generaba. Para que el transporte tuviera lugar era necesario que las condiciones locales fueran favorables, esto es, que la concentración de energía térmica fuera suficiente para permitir la separación de las cadenas poliméricas y el posterior salto de la molécula entre dos posiciones de equilibrio. Basándose en estas consideraciones energéticas dedujo una expresión para el coeficiente de difusión en términos de la frecuencia de vibración de la molécula de permeante en el polímero, de la longitud media de salto, así como del número de unidades monoméricas que participaban en cada salto.

Posteriormente, Brandt [Br59] desarrolló un modelo molecular que permitía estimar valores del coeficiente de difusión y de la energía de activación en términos de propiedades conocidas del sistema polímero-gas sin necesidad de recurrir a parámetros ajustables. Imaginó el movimiento de la molécula de gas en el polímero como el de una molécula esférica desplazándose perpendicularmente a las cadenas poliméricas a las que supuso paralelas para simplificar las operaciones matemáticas. Admitió, además, que la energía que se había de poner en juego para que este desplazamiento fuera efectivo

estaba compuesta por dos términos. Uno de ellos, denominado término intermolecular, tenía su origen en la repulsión que experimentaban las cadenas al doblarse, para permitir el paso de la molécula de gas, debido a la proximidad de las cadenas vecinas. Y otro término llamado intramolecular que tenía en cuenta la resistencia de las cadenas a doblarse. Al contrastar experimentalmente los valores de la energía de difusión predichos por el modelo, se encontró que eran aproximadamente la mitad de los valores medidos. El origen de esta discrepancia se hallaba en las simplificaciones realizadas en la simulación del movimiento de las moléculas de gas y de las cadenas poliméricas.

Algunos años más tarde, DiBenedetto y Paul desarrollaron sus teorías de la difusión: la teoría de la fluctuación de volumen [Be64], la cual fue satisfactoriamente aplicada a la difusión en polímeros en estado vítreo, y la teoría molecular [Be63], [Pa65] válida para el transporte en polímeros elastoméricos. En ambas teorías se admite la existencia de un orden de corto alcance en el que los segmentos poliméricos se colocan de forma más o menos paralela los unos con respecto a los otros. La molécula de gas se supone contenida en una celda formada por cuatro segmentos paralelos. El número de unidades estructurales que constituyen estos segmentos se toma como parámetro ajustable. De manera que, bajo estos supuestos, un salto difusivo tiene lugar cuando el volumen de la celda vecina fluctúa hasta alcanzar un volumen suficientemente grande para permitir que la molécula de gas se acomode.

En la teoría de la fluctuación de volumen, el exceso de energía necesario para producir dicha fluctuación de volumen es la energía de activación para la fluctuación. En consecuencia, la energía de activación para el proceso de difusión será la suma de todos estos pequeños incrementos de energía que han sido necesarios para producir fluctuaciones suficientemente grandes para permitir la difusión de un determinado gas. Por otra parte, en el modelo molecular, el proceso activado de difusión implica la ruptura de los enlaces de van der Waals existentes entre los cuatro segmentos paralelos, que configuran la celda, para permitir la formación de un "hueco" de un volumen suficiente para acomodar la molécula de gas. De manera que, la energía de activación para la difusión está relacionada con la variación de la energía potencial promedio de interacción entre cadenas poliméricas que se produce al formarse uno de estos "huecos".

En definitiva, el modelo de la fluctuación de volumen proporciona una expresión para la energía de activación de difusión que es básicamente función de las propiedades termodinámicas del polímero. Mientras que la expresión propuesta por el modelo molecular relaciona la energía de difusión con características microscópicas del sistema.

Uno de los más recientes modelos moleculares es el de Pace y Datyner [Pa79], el cual se apoya en los de Brandt y DiBenedetto. Dicho modelo admite que las regiones poliméricas amorfas poseen un orden similar al existente en las zonas semicristalinas, en las cuales varias cadenas poliméricas están localmente paralelas hasta distancias de varios nanómetros, siendo el número de vecinos más próximos igual a cuatro. En estas condiciones, una molécula esférica podrá moverse en esta estructura de dos maneras posibles: una de ellas es a lo largo del eje de un tubo formado por las cadenas contiguas según el modelo de DiBenedetto, mientras que la otra manera permite el desplazamiento en dirección perpendicular a este eje cuando dos de las cadenas se separen suficientemente para permitir el paso de la molécula como proponía Brandt. El primer proceso es relativamente rápido, requiere una pequeña energía de activación y determina la longitud efectiva de salto de la molécula gaseosa en la difusión. Mientras que el segundo es el responsable de la energía de activación para la difusión, la cual se toma como la mínima energía necesaria para producir una separación simétrica de las cadenas que permita la transferencia de la molécula.

Este modelo tiene la ventaja de que permite la estimación de la energía de activación sin necesidad de recurrir a parámetros ajustables. La expresión que propone para la energía de difusión relaciona a ésta con el diámetro molecular del gas, con la rigidez de las cadenas poliméricas, así como con la cohesión entre las mismas.

3.4 Muestras compuestas por varias membranas

En este apartado se procederá al estudio del fenómeno de transporte gaseoso en una muestra compuesta por un número variable, n , de membranas densas, homogéneas y con simetría plana. Un esquema de la disposición de las láminas en la muestra puede observarse en la Figura 3.4. El espesor de la lámina i -ésima se denota por x_i y su coeficiente de permeabilidad por P_i (con objeto de simplificar el tratamiento matemático se admite que los coeficientes de permeabilidad son independientes de la presión), donde $i = 1, 2, \dots, n$.

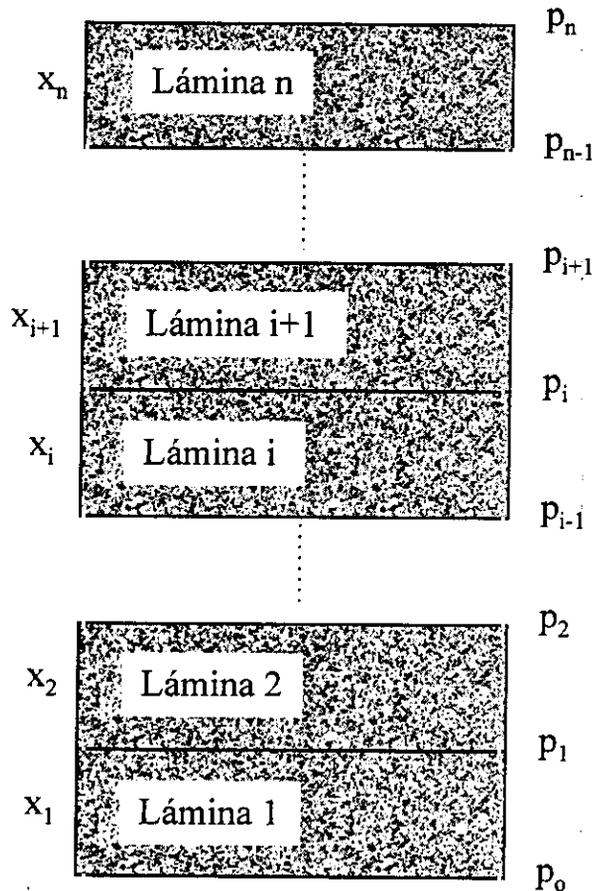


Figura 3.4. Esquema de una muestra compuesta por varias láminas.

Si entre las superficies exteriores de la muestra se establece una diferencia de presiones se observa la aparición de un flujo a través de la misma. Denotaremos por p_i la presión del gas que está en equilibrio con la superficie inferior de la lámina i -ésima o con la superficie superior de la $(i+1)$ -ésima lámina. Y empleamos p_0 para referirnos a la presión inicial y p_n para la presión del gas a la salida de la muestra ($p_0 > p_n$).

Cuando las condiciones de estado estacionario se alcancen, el flujo gaseoso a través de cada una de las láminas debe ser constante esto es, independiente del tiempo, y, además, el mismo para todas ellas. Por lo que podemos escribir

$$J = P_1 \frac{\Delta p_1}{x_1} = P_2 \frac{\Delta p_2}{x_2} = \dots = P_n \frac{\Delta p_n}{x_n} \quad 3.36$$

donde Δp_i representa a $p_i - p_{i+1}$. El coeficiente de permeabilidad del sistema total, P , puede ser definido por la ecuación:

$$J = P \frac{\Delta p}{L} \quad 3.37$$

donde Δp denota la diferencia de presiones impuesta a la muestra, esto es

$$\Delta p = \sum_{i=1}^n \Delta p_i = p_o - p_n \quad 3.38$$

y L denota el espesor total de la muestra

$$L = \sum_{i=1}^n x_i \quad 3.39$$

De las ecuaciones 3.37 y 3.38 podemos obtener la siguiente expresión:

$$J \frac{L}{P} = \sum_{i=1}^n \Delta p_i \quad 3.40$$

Y empleando la ecuación 3.36, conseguimos la siguiente relación entre P y P_i

$$\frac{L}{P} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{P_i} \quad 3.41$$

La aceptación de esta expresión resulta de gran utilidad ya que permite relacionar de una manera fácil la permeabilidad del sistema total y la permeabilidad de cada una de las láminas. Además, el resultado deducido arriba sugiere que la permeación a través de una muestra de este tipo es independiente del orden en el que las láminas individuales sean colocadas.

El estudio del estado transitorio del proceso de transporte en una muestra de estas características resulta bastante más complejo. Trabajos anteriores sugieren que la solución completa de la ecuación de difusión en cada lámina para la obtención del time-lag no resulta conveniente. No obstante, se han desarrollado métodos que permiten determinar los valores del time-lag sin necesidad de obtener las soluciones completas de la ecuación de difusión de Fick. Uno de estos métodos se debe a Barrie et al. [Ba63], quienes modificaron el procedimiento empleado por Jaeger en el estudio de la conducción del calor en sólidos [Ja50],[Ca59], adaptándolo al proceso de transporte de masa en una muestra constituida por tres láminas densas y homogéneas. Con objeto de simplificar los cálculos, el estudio se limitó a sistemas en los cuales el coeficiente de difusión es una constante, independiente de la concentración, y el gas se disuelve de acuerdo a la ley de Henry. Se admite, además, que la razón entre las concentraciones de gas disuelto en las superficies en contacto entre cada dos láminas es igual al cociente entre las solubilidades en las láminas. Este método que implica el uso de transformadas de Laplace, proporciona una expresión para el time-lag en función de las características individuales de cada una de las láminas constituyentes. Los valores estimados empleando esta expresión están en buen acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en muestras formadas por láminas de caucho natural y caucho con silicona.

Al mismo tiempo Ash et al. [As63],[As65] desarrollaron el método propuesto por Frisch [Fr59] y, admitiendo que el coeficiente de difusión es independiente de la concentración en cada lámina y que el gas se disuelve de acuerdo a la ley de Henry, desarrollaron expresiones de validez general para el time-lag en múltiples membranas en forma de láminas, cilindros o esferas. De este estudio teórico podemos destacar el tratamiento general en muestras compuestas por n pares de láminas. Dicho tratamiento proporciona una expresión que relaciona el time-lag en la muestra, θ , con las

características difusivas de los dos tipos de láminas, denotadas por D_A y D_B , y de los espesores de las láminas, l_A y l_B (ver Apéndice B):

$$\mathcal{G} = \frac{v_A D_B + kv_B D_A}{6D_A D_B} \left(v_A + \frac{v_B}{k} \right) l^2 \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) + \frac{l^2}{n^2} \left[\frac{v_A^3 D_B^2 + kv_B^3 D_A^2 + 3v_A v_B D_A D_B (kv_A + v_B)}{6D_A D_B (v_A D_B + kv_B D_A)} \right] \quad 3.42$$

donde:

$$v_A = \frac{l_A}{l} \quad 3.43$$

$$v_B = \frac{l_B}{l}$$

siendo l el espesor total de la muestra. Y

$$k = \frac{S_A}{S_B} \quad 3.44$$

con S coeficiente de solubilidad según la ley de Henry. El subíndice denota el tipo de lámina. En el caso particular de que las láminas sean todas del mismo tipo, por ejemplo del tipo A, la expresión 3.42 puede simplificarse, obteniéndose:

$$\mathcal{G} = \frac{2l_A^2}{3D_A} \left[\left(1 - \frac{1}{n^2} \right) + \frac{1}{n} \right] \quad 3.45$$

Y teniendo en cuenta que $l_A^2/6D_A$ es el time-lag que mediríamos si la muestra estuviera compuesta por una sola lámina, θ_A , podemos escribir que:

$$\mathcal{G} = 4\theta_A \left[\left(1 - \frac{1}{n^2} \right) + \frac{1}{n} \right] \quad 3.46$$

Expresión que relaciona de una forma sencilla el time-lag en la muestra múltiple con el de una sola lámina.

3.5 Selectividad

En general, la separación de mezclas gaseosas empleando tecnología de membrana puede ser llevada a cabo mediante procesos basados en uno de estos tres mecanismos: permeación tipo Knudsen o Poiseuille y disolución-difusión.

En el caso de membranas densas el proceso está basado en el mecanismo de disolución-difusión. Por ello la selectividad de este tipo de membranas depende fundamentalmente de la solubilidad y de la movilidad de cada especie gaseosa en la membrana.

Normalmente, la selectividad de una membrana se expresa en términos del factor de separación α . De forma que, para una mezcla compuesta por dos gases A y B, el factor de separación α_{AB} viene dado por la expresión [Mu92]:

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad 3.47$$

donde y_A e y_B son las concentraciones de los componentes A y B en la mezcla que se ha permeado, y x_A y x_B las concentraciones de los componentes en la mezcla inicial. El cociente entre las concentraciones de la expresión anterior puede ser escrito en términos del coeficiente de difusión, del coeficiente de solubilidad y de la diferencia entre las presiones parciales de los dos componentes [Ko93]:

$$\alpha_{AB} = \frac{D_A S_A \Delta p_A / p_A}{D_B S_B \Delta p_B / p_B} \quad 3.48$$

donde D_A/D_B es un factor controlado por la movilidad de los componentes de la mezcla, S_A/S_B es un factor dependiente de su solubilidad y $(\Delta p_A/p_A)/(\Delta p_B/p_B)$ es otro factor relacionado con la fuerza originaria del proceso, siendo p_A y p_B las presiones parciales de cada gas en la zona de entrada de la mezcla gaseosa, y $\Delta p_A = p_A - p_A'$ y $\Delta p_B = p_B - p_B'$ con p_A' y p_B' las presiones parciales en la zona de salida.

Se suele definir el factor de separación ideal como el producto de los factores de selectividad de movilidad y de solubilidad, esto es:

$$\alpha_{AB}^{ideal} = \frac{D_A}{D_B} \frac{S_A}{S_B} = \frac{P_A}{P_B} \quad 3.49$$

En las aplicaciones prácticas, el factor de separación observado es inferior al ideal debido a que el factor controlado por la fuerza impulsora es inferior a la unidad porque las presiones parciales en la zona de salida no son cero.

En general, la difusividad en un polímero determinado aumenta a medida que disminuyen las dimensiones moleculares del gas empleado como permeante [Ko91]. Por lo que podemos afirmar que la selectividad de difusión favorece al gas que posee las moléculas más pequeñas. Por otra parte, en ausencia de grupos específicos en el polímero que interaccionen de forma importante con las moléculas de gas, el principal parámetro que determina la solubilidad es la facilidad de condensación del gas. De forma que la selectividad de solubilidad favorece al gas más condensable.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Método operacional

La determinación de los coeficientes de transporte se ha realizado en los dos dispositivos experimentales descritos en el Capítulo 2 (Figuras 2.1 y 2.2) mediante el método del time-lag propuesto por Barrer y Daynes [Cr68].

El método operacional seguido en los dos dispositivos es muy similar. Para no repetir muchos de los aspectos comunes a ambos describiremos primero el empleado en el aparato A y después señalaremos sus diferencias con el B.

El objeto de las primeras operaciones es el establecimiento de las condiciones previas adecuadas para la experimentación. Se hace vacío sobre todo el dispositivo mediante la bomba rotatoria, para ello se mantienen abiertas todas las válvulas a excepción de la válvula (7). Esta operación se realiza hasta conseguir que la lectura de presión en las cabezas sensoras de la red de conducción sea cero. Conviene tener en cuenta que dado que el umbral de sensibilidad de los sensores se halla en $1,33 \cdot 10^{-1}$ mbar para el sensor de alta presión y en $1,33 \cdot 10^{-3}$ mbar para el de baja, el vacío logrado es de al menos $1,33 \cdot 10^{-3}$ mbar (vacío medio).

Se continua haciendo vacío durante un periodo de tiempo nunca inferior a 72 horas. Esta primera fase era necesaria en toda primera experiencia con cada gas y con cada membrana.

Una vez alcanzadas estas mínimas condiciones previas, se pone en funcionamiento el termostato, el cual eleva la temperatura en toda la zona del

dispositivo sumergida en el baño hasta conseguir alcanzar la temperatura elegida en cada caso. Como dijimos en el Capítulo 2, dicho valor de temperatura no sólo es comprobado por el termómetro que lleva incorporado el termostato, sino también por medio de las sondas Pt100, situadas junto a la célula.

A continuación pasamos a dar entrada al gas a la red de conducción. Para ello se incomunica el sistema de vacío y la célula del resto del dispositivo cerrando todas las válvulas. Inmediatamente después se abre la válvula (7) y abriendo convenientemente la válvula micrométrica (4) permitimos que el gas acceda a la zona termoestabilizada. Cuando se alcanza la presión deseada, medida con el sensor de alta presión, se cierran las válvulas (7) y (4). De esta forma el gas queda almacenado en el depósito y en la zona de la red de conducción comprendida entre las válvulas (2) y (4). Seguidamente se hace vacío sobre el resto del dispositivo abriendo las válvulas (1), (3), (5) y (6). La duración de esta etapa de termoestabilización y de vacío previo a cada experimento es de dos horas aproximadamente.

La utilización de un depósito en la zona termoestabilizada permite no sólo la termoestabilización de la región donde se halla la membrana, sino también del gas empleado en cada experiencia.

Cerramos entonces la válvula (3) y permitimos que el gas entre en contacto con uno de los lados de la membrana, para ello abrimos y cerramos rápidamente la válvula (2). En este instante de tiempo, que denotamos t_0 , anotamos la presión que nos da el sensor colocado en este lado y ponemos en marcha el programa de lectura y almacenamiento de datos en el ordenador quedando registrada de esta manera la presión en el otro lado de la membrana. El empleo de un interfaz RS-232 permite la toma sucesiva de datos en tiempos muy cortos, normalmente de un segundo.

Cuando las condiciones de estado estacionario se alcanzan, hecho que comprobamos con lecturas sucesivas de presión en el monitor, permitimos que el experimento continúe durante al menos diez veces el tiempo necesario para alcanzar este estado. Procedemos entonces a hacer de nuevo vacío en todo el dispositivo, dejando abiertas todas las válvulas a excepción de la (7).

Y operamos de la misma forma para un nuevo experimento con diferente presión y/o temperatura. Para el caso de cambio de gas o de membrana, también es necesario repetir las operaciones previas de desgasificación.

Como ya dijimos el método operacional seguido en el dispositivo B es muy similar al seguido en el A. Para obtener unas condiciones previas adecuadas empezamos por hacer vacío sobre todo el dispositivo, para ello mantenemos abiertas todas las válvulas excepto la (4). Simultáneamente termoestabilizamos el recinto mediante el termostato. Cuando el vacío alcanzado es óptimo cerramos las válvulas (1), (2), (3) y (5) y permitimos que el gas entre en el depósito de la zona termostatizada abriendo y cerrando convenientemente las válvulas (4) y (6). A continuación, se hace vacío sobre el resto del dispositivo abriendo las válvulas (1), (2) y (3). Los tiempos de vacío y termoestabilización son iguales a los del dispositivo A.

Ponemos, entonces, en contacto el gas con uno de los dos lados de la membrana manteniendo cerradas todas las válvulas y abriendo y cerrando la válvula (5). En este instante da comienzo el proceso de medida. La lectura y almacenamiento de datos son iguales a lo descrito para el dispositivo A.

Una vez que el experimento ha finalizado, como ya se dijo anteriormente el tiempo de medida depende de las condiciones experimentales, se hace de nuevo vacío en todo el dispositivo abriendo todas las válvulas excepto la (4).

Una de las diferencias entre los dos dispositivos experimentales empleados es que mientras que en el dispositivo B conocemos a lo largo de toda la experiencia la presión en la zona de entrada del gas, en el A hemos de esperar a que finalice el experimento para que al abrir la válvula (2) podemos leer el valor de la presión en esta zona.

Otra de las diferencias hace relación a la disposición geométrica de la célula portamembrana. En el dispositivo A la célula se encuentra montada en posición vertical, mientras que en el B lo está verticalmente.

Como ya dijimos anteriormente, el método empleado para la obtención de los coeficientes que caracterizan el proceso de transporte fue el del time-lag. Este método permite calcular de forma sencilla los coeficientes de difusión y de permeabilidad sin más que medir la evolución temporal de la presión en el recinto de salida, $p_s(t)$. Una vez que el estado estacionario ha sido alcanzado, el cambio de p_s con el tiempo se hace lineal. La pendiente de esta porción lineal está relacionada con el coeficiente de permeabilidad, P , según se muestra en la siguiente expresión:

$$P = \frac{273}{76} \frac{VL}{AT(p_e - p_s)} \frac{dp_s}{dt} \quad 4.1$$

donde V es el volumen de la zona de salida del gas, L y A son el espesor y el área efectiva de la membrana, T es la temperatura y p_e es la presión aplicada a la membrana. En la práctica, la presión en la zona de salida del gas es mucho menor que la presión de entrada, por lo que podemos admitir que $p_e - p_s \approx p_e$.

Si se ajusta la región de $p_s(t)$ correspondiente al estado estacionario a una línea recta podemos conocer el valor del time-lag, θ , y de este valor calcular el coeficiente de difusión, D , haciendo uso de la relación:

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad 4.2$$

Las principales fuentes de error en la determinación de los coeficientes de transporte son la medida del área efectiva de la membrana expuesta al flujo, la medida del espesor de cada una de las membranas estudiada y la medida del volumen de la zona de la red de conducción que va ocupando el gas al abandonar la membrana.

La incertidumbre que acompaña a la medida del área efectiva expuesta al flujo, la cual hemos considerado que es la enmarcada por la junta tórica que limita la membrana, es de un 6%. Para la determinación del espesor de las muestras estudiadas, se realizaron varias medidas en distintos puntos de la superficie de cada una de ellas.

Tomándose como valor del espesor, en cada caso, el valor medio del conjunto de medidas tomadas. En consecuencia, la medida del espesor depende de la precisión del instrumento de medida y de las posibles irregularidades en las membranas. El volumen de la semicélula de salida fue medido empleando la técnica de expansión con He y, además, determinado geoméricamente con los valores de cada una de las piezas suministrados por el fabricante. En ambos casos, el error no superó el 9%.

Otra posible fuente de error es la determinación gráfica de la pendiente y del punto de corte con el eje de tiempos de la curva $p_s(t)$, en condiciones de estado estacionario. Dicha determinación se realizó en todos los casos mediante un ordenador compatible, obteniéndose ajustes lineales cuyo coeficiente de correlación nunca fue inferior a $R = 0,9999$.

En estas condiciones, el error que se cometía en la obtención del coeficiente de permeabilidad estaba comprendido entre el 10 y el 15%, y para el coeficiente de difusión, en aquellos sistemas en los que era posible determinar su valor, nunca superaba el 10%.

4.2 Membrana individual normal

4.2.1 Permeación gaseosa

4.2.1.1 Influencia de la presión

Los primeros experimentos de transporte se realizaron en la membrana tipo A1, utilizando O_2 como gas permeante. La temperatura a la que se llevaron a cabo las distintas experiencias estuvo comprendida entre 25 y 65°C. Mientras que la presión aplicada se varió entre 50 y 10^3 mbar, aproximadamente. Tanto en el caso de la temperatura como de la presión, no se siguió ningún orden, ascendente o descendente, a la hora de cambiar estas dos variables.

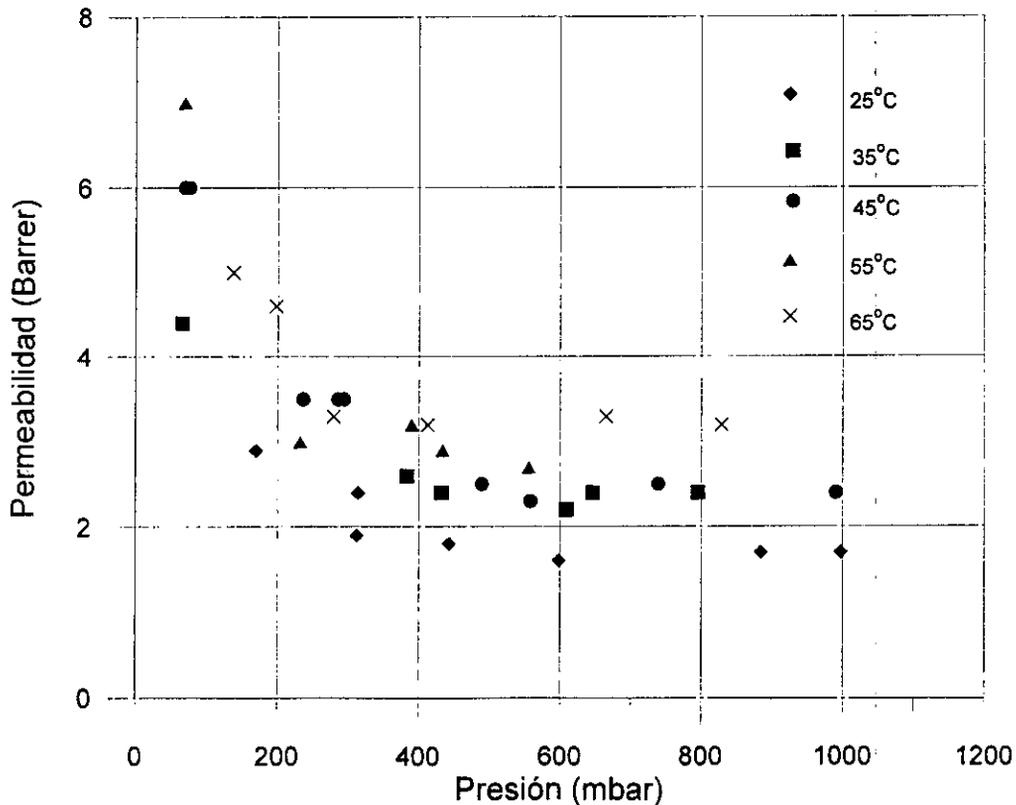


Figura 4.1. Variación del coeficiente de permeabilidad de O_2 en una membrana de LLDPE con la presión aplicada a varias temperaturas.

Los resultados obtenidos para el coeficiente de permeabilidad de O_2 en la membrana tipo A1 en función de la presión se muestran en la Figura 4.1. Como puede apreciarse en esta figura, se observan dos regiones con comportamiento diferenciado. En una primera región, para valores de presión inferiores a 200 mbar aproximadamente, el coeficiente de permeabilidad cambia con la presión aplicada. Mientras que en una segunda región, la cual se extiende desde 200 mbar hasta la máxima presión de trabajo, el coeficiente de permeabilidad parece no depender de la presión.

El valor del coeficiente de difusión se obtiene a partir del valor del time-lag, el cual a su vez se consigue al extrapolar hasta cortar el eje de tiempos la porción recta de la curva que representa la presión del gas a la salida de la membrana en función del tiempo. En todos los experimentos de transporte llevados a cabo con la membrana A1 y con O_2 como gas permeante, se observó que la presión del gas en la semicélula de salida variaba linealmente con el tiempo desde el inicio de cada medida. En estas condiciones, no se pudieron obtener valores del coeficiente de difusión en este sistema. Las Figuras 4.2 y 4.3 sirven como ejemplo para poner de manifiesto esta circunstancia.

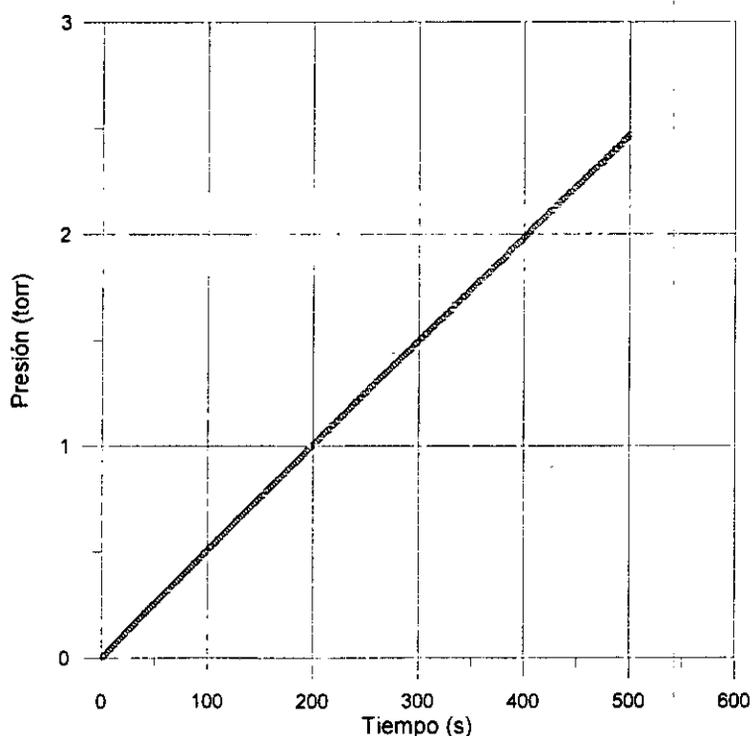


Figura 4.2. Variación temporal de la presión en la zona de salida del gas.

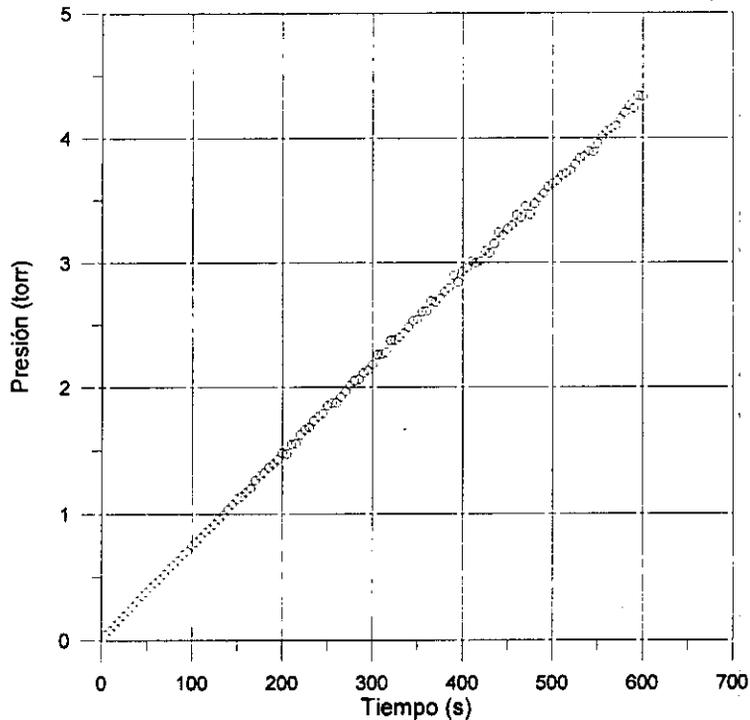


Figura 4.3. Flujo gaseoso a través de la membrana.

A continuación, con la misma membrana y en las mismas condiciones experimentales se realizaron varias series de medidas utilizando CO_2 como gas permeante. Cada serie estaba constituida por varias medidas de permeación. En algunas de ellas se varió la presión en orden ascendente desde un valor relativamente bajo, mientras que en otras se hizo disminuyendo desde valores elevados de presión. En todos los casos se mantuvo fija la temperatura en 25°C . Los resultados obtenidos para la permeabilidad se pueden observar en la Figura 4.4. Al igual que sucediera cuando se empleó O_2 , la permeabilidad apenas se modifica al variar la presión aplicada en prácticamente la totalidad del intervalo estudiado. Únicamente a relativamente bajas presiones, inferiores a 200 mbar aproximadamente, se encuentra un gran cambio de la permeabilidad conforme cambiamos la presión aplicada.

Los valores del coeficiente de difusión no han sido determinados porque no se pudieron obtener valores del time-lag, ya que la presión a la salida de la membrana variaba de forma lineal con el tiempo desde el origen.

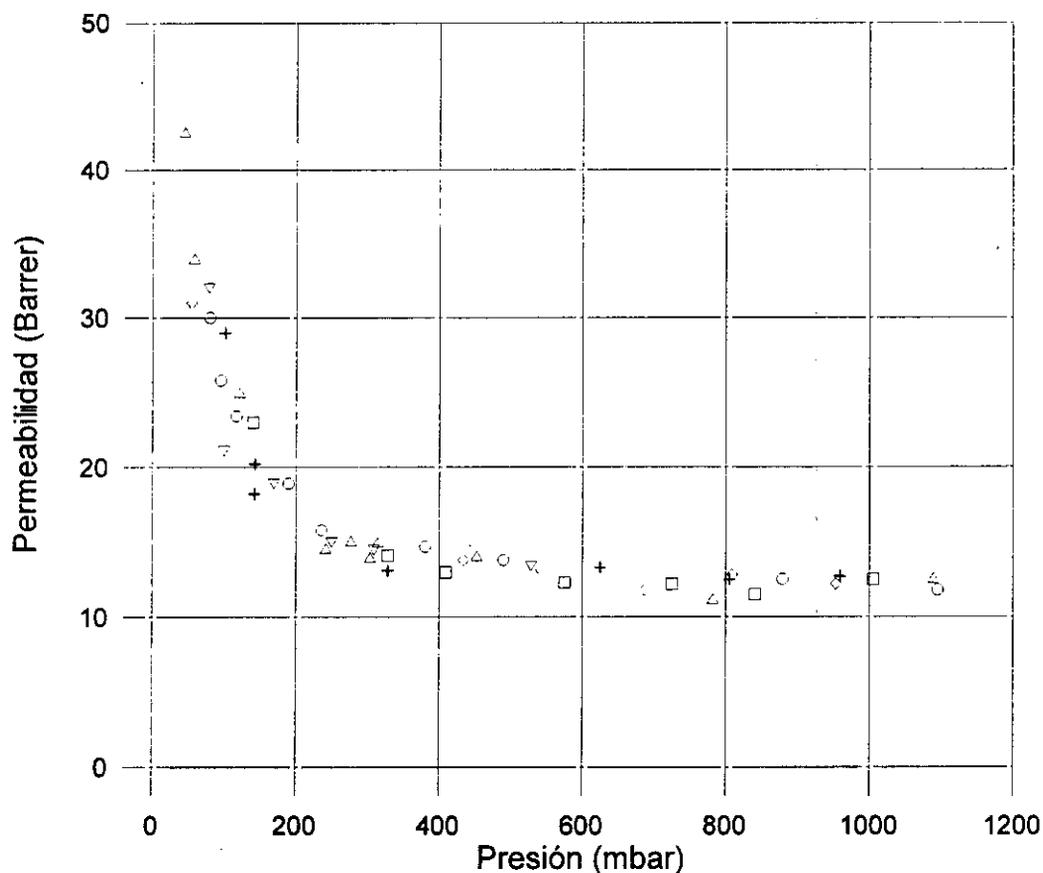


Figura 4.4. Variación de la permeabilidad de CO_2 en una membrana de LLDPE con la presión aplicada a 25°C .

4.2.1.2 Influencia de la temperatura

El objetivo principal de esta sección consiste en estudiar el efecto de la temperatura en el proceso de transporte en membranas de LLDPE. Para ello se eligieron como membrana una del tipo A1 y como gases: O_2 , He, N_2 y CO_2 .

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con anterioridad, parece conveniente que las medidas se lleven a cabo en las mismas condiciones de presión para poder realizar comparaciones. Elegimos por ello un valor de 200 mbar, aproximadamente, para la presión de entrada del gas. Este valor de presión fue elegido por dos motivos. El primero de ellos es que la presión tenía que encontrarse en la segunda región en la que los valores de permeabilidad permanecen independientes de la presión porque de esta manera evitábamos que pequeñas variaciones de la presión

condujeran a grandes cambios del coeficiente de permeabilidad. Por la tanto, quedaron excluidos valores de presión inferiores a 200 mbar. Para presiones superiores a este límite se eligió el menor valor posible. Al hacer esto nos asegurábamos que el flujo de gas a través de la membrana fuese pequeño (el flujo es directamente proporcional a la presión aplicada) con lo cual la presión en el otro lado de la membrana se mantenía suficientemente baja como para estar dentro del rango de medida con mayor precisión del sensor situado en esta zona del dispositivo experimental.

La primera serie de experimentos se llevó a cabo empleando como gas permeante O_2 y en orden creciente de temperaturas. De forma que la primera experiencia se realizó a $25^\circ C$ y, después, se fue incrementando la temperatura de forma sucesiva en intervalos de 5 grados. Los resultados obtenidos de esta manera se muestran en la Figura 4.5, en donde se ha representado en escala semilogarítmica en el eje de abscisas el coeficiente de permeabilidad y en el de ordenadas la inversa de la temperatura absoluta.

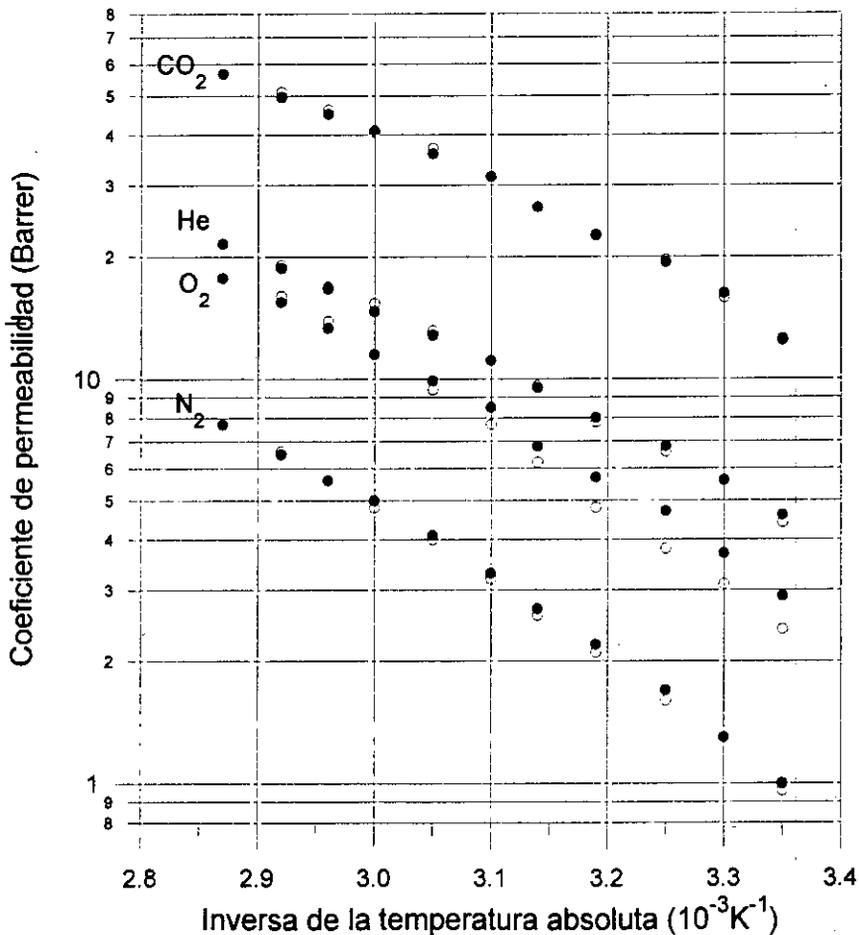


Figura 4.5. Variación del coeficiente de permeabilidad en una membrana LLDPE con la temperatura.

Para examinar la reversibilidad del proceso de permeación se realizó una segunda serie de medidas empleando O_2 . Sin embargo, esta vez se hizo en sentido descendente de temperatura a intervalos de 5 grados. Los valores del coeficiente de permeabilidad obtenidos pueden ser vistos en la Figura 4.5. Como puede apreciarse, la segunda serie reproduce la primera a temperaturas superiores a $55^\circ C$, inclusive. Y a temperaturas inferiores a ésta, los valores de la segunda serie de medidas son mayores que los de la primera, siendo tanto mayor esta diferencia cuanto menor es la temperatura. Para hacernos una idea del orden de magnitud de este aumento de la permeabilidad, a $25^\circ C$ la diferencia alcanza el 20%.

Al igual que nos ocurrió en las experiencias descritas en la sección anterior, se observó gran dificultad para medir con precisión los bajos valores del time-lag.

A continuación se realizó el experimento con He. El método operativo fue el mismo que el seguido con el O_2 , esto es, dos series de medidas, la primera en orden ascendente de temperatura y la segunda en orden descendente con paso, ambas, en 5 grados. En la Figura 4.5 están representados los valores calculados para el coeficiente de permeabilidad. A diferencia de los resultados con O_2 , los valores de la primera serie son reproducidos en la segunda.

Como en casos anteriores, los valores del time-lag no han podido ser determinados, por lo que el coeficiente de permeabilidad es la única medida que poseemos para caracterizar el transporte en la membrana.

Operando de la misma manera, una serie ascendente y la segunda descendente, se realizaron experimentos con CO_2 y con N_2 . Los resultados obtenidos también pueden ser vistos en la Figura 4.5. Como puede apreciarse la reproducibilidad de resultados está asegurada.

Como ya hemos dicho, los valores del time-lag no pueden ser determinados debido a que la incertidumbre que los acompaña es superior al propio valor. En estas condiciones no creemos acertado calcular el coeficiente de difusión. Sin embargo,

podemos utilizar los valores del time-lag más fiables (los que han sido obtenidos a las más bajas temperaturas experimentales) para estimar la magnitud de la difusión en este tipo de membranas. De esta manera, el coeficiente de difusión de He en LLDPE sería del orden de 10^{-6} – 10^{-5} cm²/s. Mientras que el coeficiente de difusión de O₂, CO₂ y N₂ sería muy parecido y estaría en torno a 10^{-7} cm²/s.

4.2.1.3 Selectividad

Tabla 4.1. Permselectividad de una membrana de LLDPE en función de la temperatura.

T (°C)	CO ₂ /He	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /N ₂	He/O ₂	He/N ₂	O ₂ /N ₂
25	2,9	4,4	13	1,5	4,4	2,9
30	3,0	4,4	13	1,5	4,2	2,9
35	2,9	4,1	12	1,4	4,1	2,9
40	2,8	4,0	11	1,4	3,8	2,7
45	2,8	4,0	10	1,3	3,6	2,6
50	2,8	3,7	9,9	1,3	3,5	2,7
55	2,7	3,6	9,0	1,3	3,3	2,5
60	2,7	3,6	8,6	1,3	3,2	2,4
65	2,7	3,4	8,0	1,3	3,0	2,4
70	2,6	3,2	7,5	1,2	2,9	2,3
75	2,4	3,0	6,8	1,2	2,8	2,3

Como ya se dijo en el capítulo de Fundamentación Teórica, la selectividad de una membrana se suele expresar en términos del factor de separación, el cual se define para dos especies gaseosas A y B de la siguiente manera:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad 4.3$$

donde P_A y P_B son los coeficientes de permeabilidad de las especies A y B, respectivamente.

Empleando los resultados obtenidos en el estudio del transporte en la membrana A1 construimos la Tabla 4.1, en la cual se muestra el factor de separación para cada par de gases a distintas temperaturas. En el cálculo del factor de separación se emplearon los valores del coeficiente de permeabilidad calculados en las segundas series de medidas.

Se observa, en todos los casos, la tendencia de la permselectividad a disminuir conforme aumenta la temperatura. Esta disminución se encuentra comprendida entre el 20 y el 50% en el intervalo de temperatura estudiado, dependiendo del caso.

4.2.2 Calorimetría diferencial

Se realizó un estudio de la conducta térmica de las membranas de los tipos A1 y A14 empleando un calorímetro Perkin-Elmer DSC-7 y a una velocidad de calentamiento de 8°C/min. Los resultados obtenidos para ambas membranas, representados en las Figuras 4.6 y 4.7, muestran la presencia de una gran endoterma de fusión que se extiende desde los 90°C hasta los 130°C aproximadamente, estando situado el pico sobre los 120°C. Dicho máximo corresponde a la fusión de la fase cristalina del polímero.

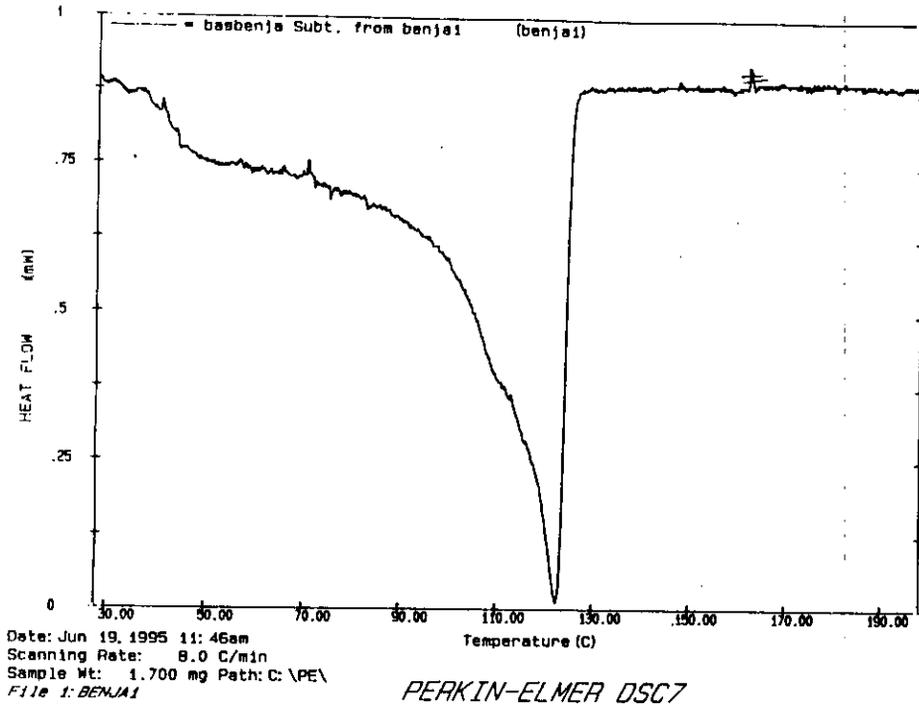


Figura 4.6. Termograma para una membrana LLDPE de tipo A1.

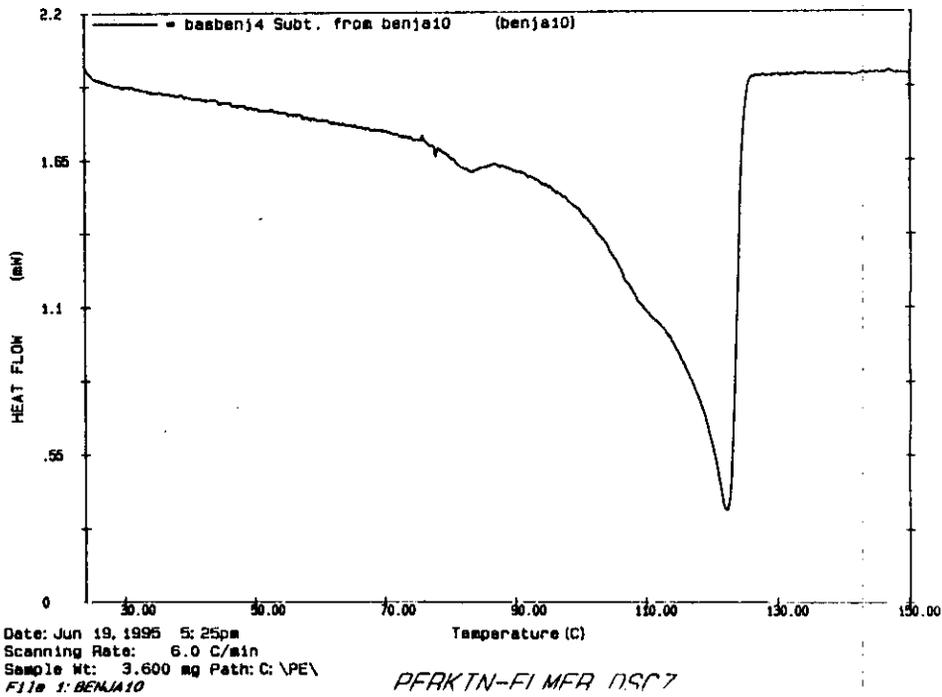


Figura 4.7. Termograma para una membrana de LLDPE de tipo A14.

4.2.3 Conducta viscoelástica

Se realizaron una serie de experimentos dinámicos con las muestras de LLDPE de los tipos A1 y A14, a cinco frecuencias diferentes: 0,1 , 0,3 , 1, 3 y 10 Hz en el rango de temperaturas comprendido entre -140 y 100°C . Todas las medidas se realizaron desde baja hacia alta temperatura y a una velocidad de calentamiento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

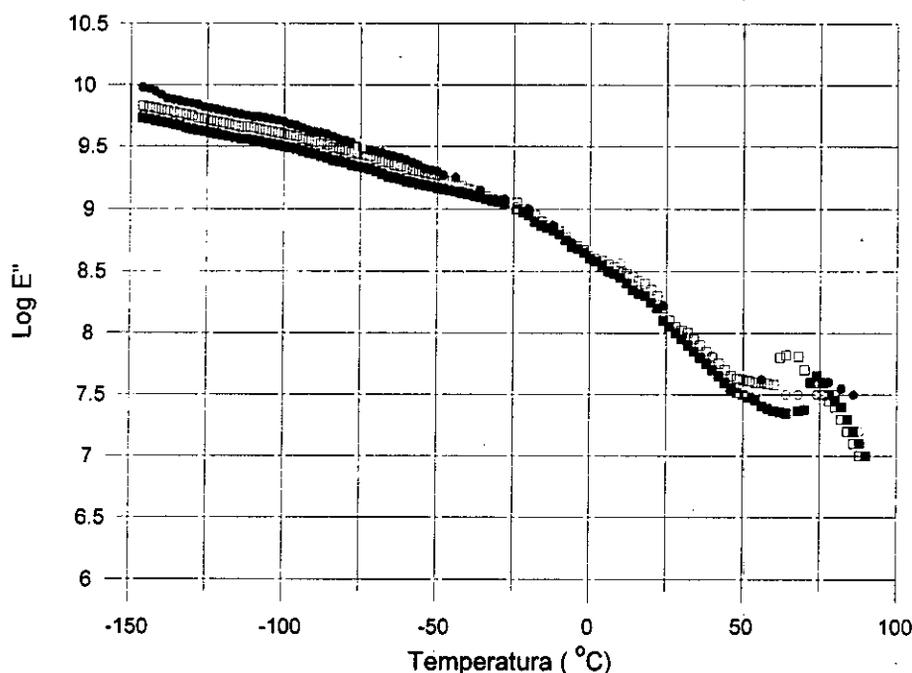


Figura 4.8. Variación del módulo de almacenamiento en muestras compuestas por varias membranas de LLDPE con la temperatura a una frecuencia de 0,1 Hz.

Debido a las dificultades experimentales encontradas al trabajar con membranas tan delgadas, las medidas se tuvieron que hacer empleando muestras compuestas por varias láminas de LLDPE apiladas de forma lo más compacta posible.

Durante las medidas el viscoelastómetro aplicaba una tensión sinusoidal en uno de los extremos de la muestra y medía la respuesta en el extremo opuesto de la misma. El aparato empleado poseía dos transductores para la detección del módulo dinámico complejo E^* , así como del ángulo de desfase entre la tensión y la deformación. El valor del módulo dinámico E^* puede ser calculado a partir de la fuerza dinámica, mientras que la tangente del ángulo de desfase ($\tan\delta$) se lee directamente del aparato. De estas dos

cantidades, podemos obtener la parte real E' y la parte imaginaria E'' del módulo complejo empleando las siguientes relaciones:

$$E' = E \cos \delta$$

$$E'' = E \sin \delta$$

4.4

Dibujando $\tan \delta$ y el módulo de almacenamiento E'' frente a la temperatura se obtienen dos curvas de gran importancia.

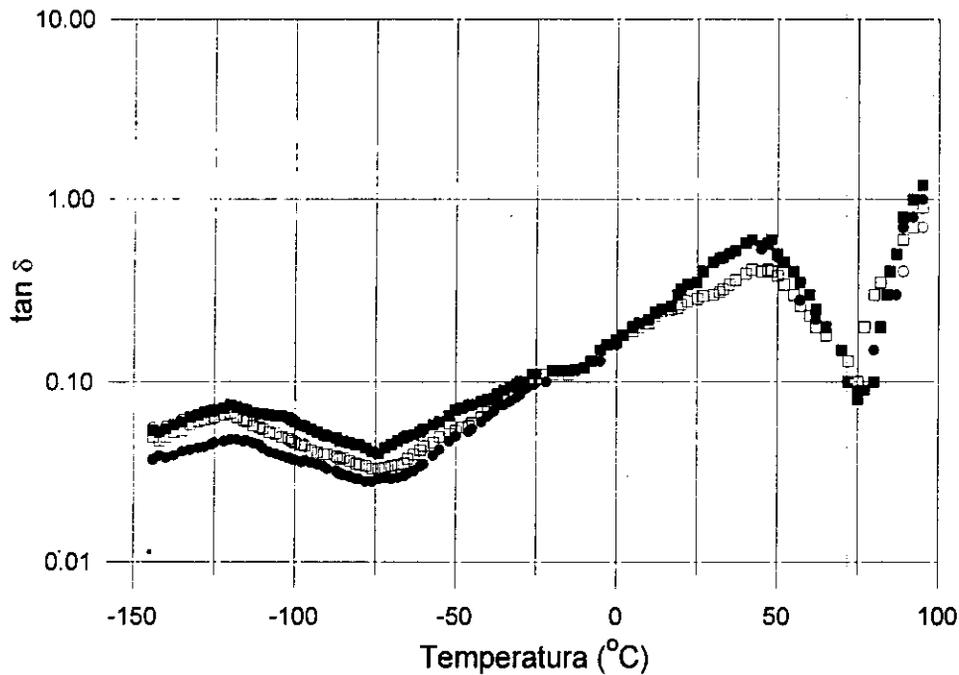


Figura 4.9. Variación de $\tan \delta$ con la temperatura en muestras formadas por diferente número de membranas de LLDPE a una frecuencia de 0,1 Hz.

Las Figuras 4.8 y 4.9 muestran la variación con la temperatura de estas dos magnitudes en muestras compuestas por distinto número de membranas de LLDPE del tipo A14 a una frecuencia de 0,1 Hz. Puede observarse que aunque los valores de estas magnitudes son ligeramente dependientes del número de membranas que componen las muestras, la forma de las curvas así como la localización de los máximos no parecen verse afectados por el espesor de las muestras.

En la Figura 4.9 pueden apreciarse varios máximos, cada uno de los cuales se asocia a una transición determinada. Las temperaturas a las que aparecen dichos picos

son -120 , -25 y 50°C , aproximadamente. En el caso de un polietileno de baja densidad convencional se atribuyen estos picos a las transiciones γ , β y α , respectivamente [Sa85],[Bo85],[Kh85],[Cl87]. Los mecanismos que originan estas transiciones han sido discutidos en términos de dos fases: una fase cristalina y otra fase amorfa. En algunos casos, se ha admitido la presencia en el polímero de una tercera fase con carácter intermedio y que posee cierto orden estructural denominada fase interfacial [Fl84]. La transición γ se suele asociar en polietilenos, tanto lineales como ramificados, con proceso de relajación en las regiones amorfas [Kh85]. Boyd atribuye la relajación β al comienzo de los movimientos difusionales de las cadenas principales en las regiones amorfas (transición vítrea), mientras que Manderkeln et al. la asocian a movimientos desordenados de unidades de la cadena relacionados con las regiones interfaciales [Po84]. En cuanto a la transición α , Khanna et al. [Kh85] sugieren que puede ser debida a la deformación de segmentos de las cadenas en la región interfacial. Mientras que Boyd [Bo85] la relaciona con la deformación de las regiones amorfas como consecuencia de la reorientación en el interior de las regiones cristalinas.

Dado que los experimentos de permeación se realizaron a temperaturas comprendidas entre 25 y 85°C aproximadamente, se llevó a cabo un estudio dinámico más riguroso en este intervalo de temperatura. Para ello se emplearon muestras de los tipos A1 y A14 de $0,45$ mm de espesor. Los valores de $\tan\delta$ medidos a diferentes frecuencias están representados en función de la temperatura en las Figuras 4.10 y 4.11. En la figura correspondiente a la muestra tipo A1 se observa la presencia de dos picos: uno de muy pequeña intensidad centrado en 30°C y un segundo pico de mucha mayor intensidad a $80-85^{\circ}\text{C}$. De la misma manera, en la membrana tipo A14 se encuentra un pequeño pico a $20-25^{\circ}\text{C}$ y un segundo pico de gran intensidad a $50-60^{\circ}\text{C}$. En trabajos anteriores se sugiere que el pico de mayor intensidad corresponde a una transición α ordinaria, mientras que el pico de menor intensidad se atribuye a una segunda transición que algunos autores relacionan con un proceso de deslizamiento en las fronteras de grano interlaminares [Cr67] y otros con dos grupos de cristales con espesores ligeramente diferentes [Po84] que en el caso de este tipo de membranas se han podido desarrollar en las capas A y B [Co95].

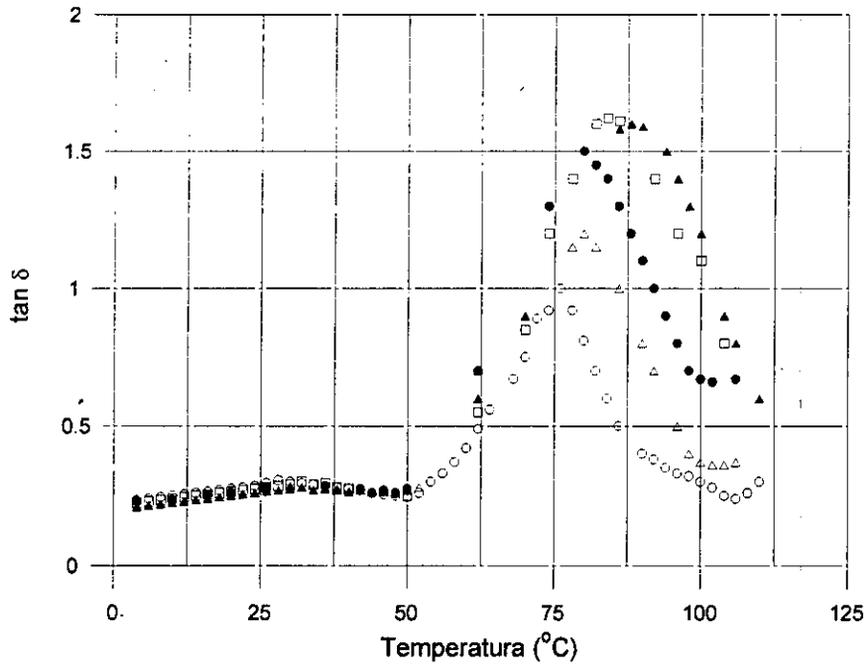


Figura 4.10. Variación de $\tan \delta$ con la temperatura en una muestra de LLDPE tipo A1 a diferentes frecuencias.

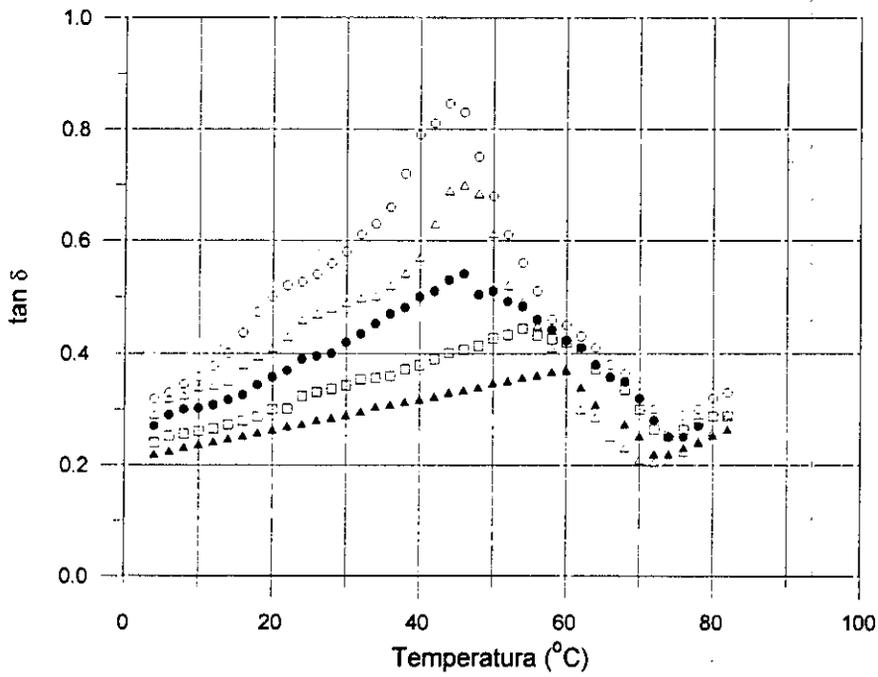
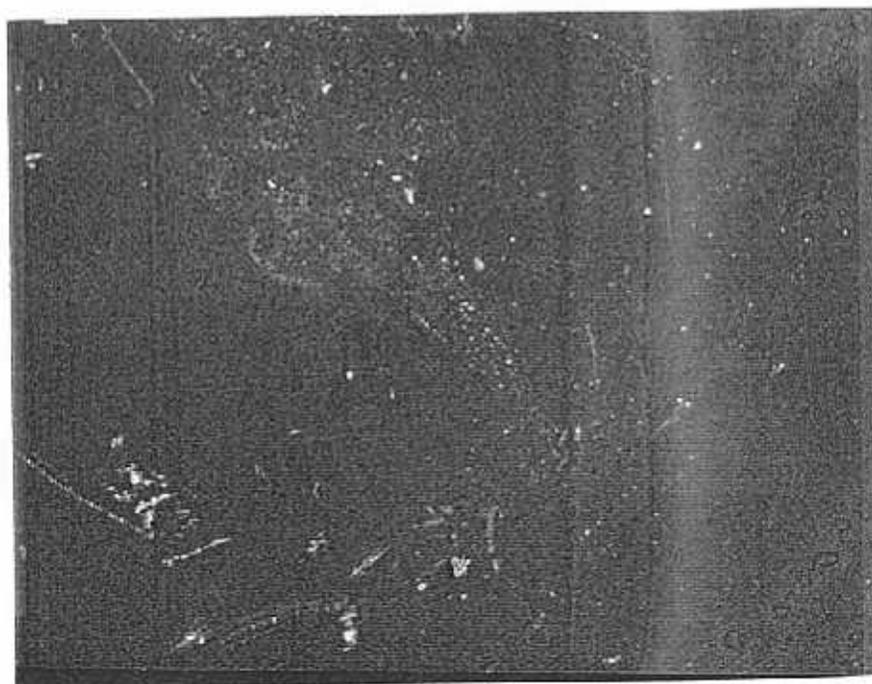


Figura 4.11. Variación de $\tan \delta$ con la temperatura en una muestra de LLDPE tipo A14 a diferentes frecuencias.

4.2.4 Microscopía electrónica

Se empleó microscopía electrónica de barrido con objeto de examinar la estructura de las membranas. Sin embargo, el examen de distintos cortes transversales de las muestras no permite observar diferencias de composición, de forma que no pueden apreciarse las tres capas que configuran cada una de las membranas. De la misma manera, el examen de la superficie de las membranas no muestra la existencia de defectos o fallas en las mismas.



Fotografía 4.1. Imagen de la superficie de una de las membranas de LLDPE.

4.3 Membrana individual tensionada

El objetivo principal de esta sección consiste en estudiar el transporte gaseoso en una membrana de LLDPE sometida a un esfuerzo de tensión.

Para la realización del estiramiento se empleó un bastidor sobre el que se dispuso la membrana. A la temperatura ambiente (22°C) se procedía a estirar muy lentamente la membrana hasta que su longitud fuera el doble de la que tenía originalmente. Una vez alcanzada esta condición, la membrana se colocaba cuidadosamente en la célula portamembrana de forma que se mantuviera el estado de tensión impuesto en el bastidor.

Los resultados obtenidos en la caracterización de las membranas que se recogen en la sección 2.7, muestran que el método de procesamiento de éstas ejerce una notable influencia en su estructura molecular. En particular, se ha encontrado que las membranas presentan birrefringencia, como consecuencia del proceso de extrusión. Este hecho nos obliga a ser cuidadosos con la dirección de aplicación de la tensión de estiramiento. Así, los resultados que se presentan en las secciones siguientes corresponden a los experimentos realizados con membranas de LLDPE estiradas uniaxialmente en la dirección de extrusión.

4.3.1 Permeación gaseosa

4.3.1.1 Influencia de la presión

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de la presión aplicada en los coeficientes de transporte en membranas de LLDPE forzadas en la dirección de extrusión.

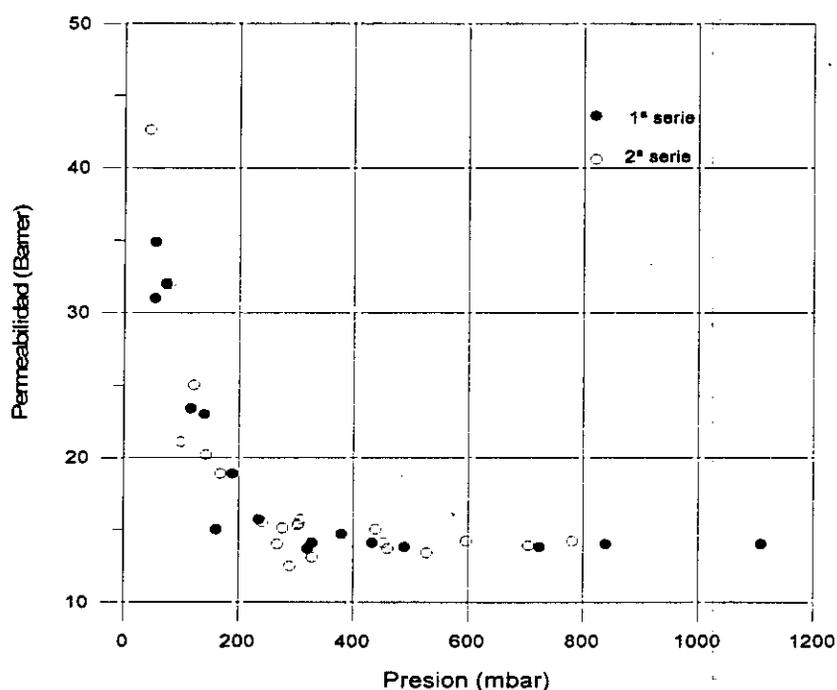


Figura 4.12. Variación del coeficiente de permeabilidad de CO_2 con la presión en una membrana sometida a estiramiento longitudinal.

En la Figura 4.12 se muestran los valores del coeficiente de permeabilidad de CO_2 en la membrana tipo A1 estirada longitudinalmente para distintos valores de la presión aplicada. Se realizaron dos series de medidas variando la presión de forma que se cubriera el rango atmosférico y subatmosférico. Ambas series de medidas se realizaron desde baja hacia alta presión manteniendo constante la temperatura en 25°C .

Observamos que la permeabilidad disminuye a medida que aumenta la presión para presiones aplicadas inferiores a 200 mbar, aproximadamente; mientras que a

presiones superiores permanece constante al variar esta última. También encontramos que la segunda serie de medidas reproduce los valores medidos en la primera.

La obtención de valores del coeficiente de difusión en los experimentos de permeación llevados a cabo, presenta gran dificultad debido a que las condiciones de estado estacionario se alcanzan de forma prácticamente inmediata, haciendo imposible la determinación gráfica del time-lag. En las Figuras 4.13 y 4.14, se puede observar la forma usual que presentaban las curvas de variación de la presión en la semicélula de salida con el tiempo.

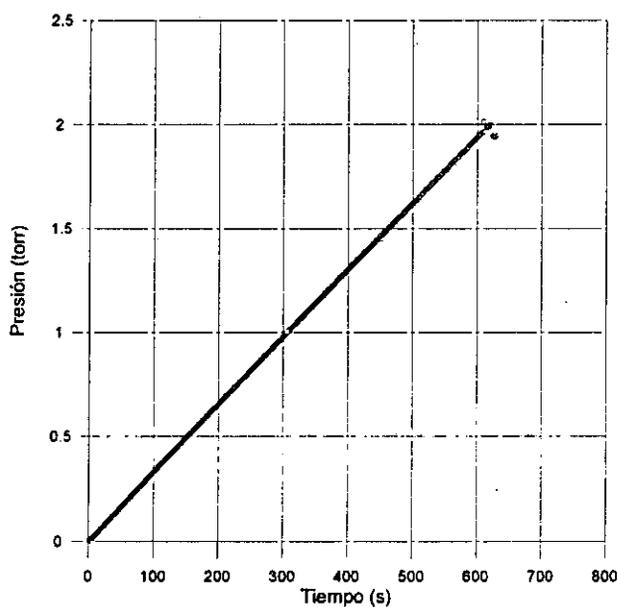


Figura 4.13. Flujo gaseoso a través de la membrana.

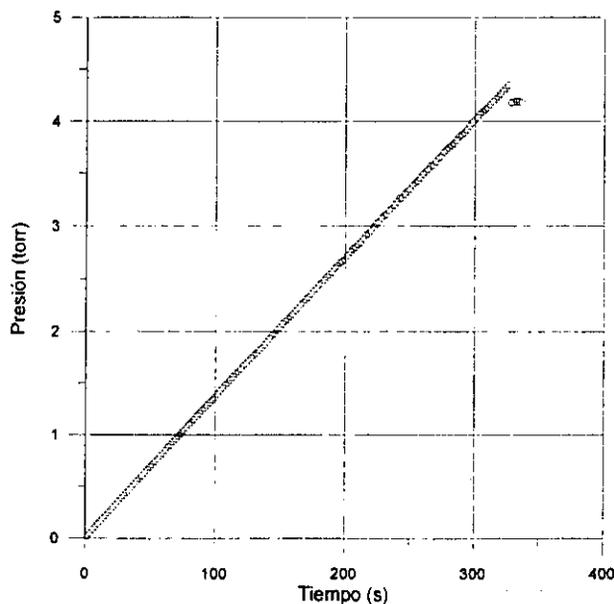


Figura 4.14. Flujo gaseoso a través de la membrana.

4.3.1.2 Influencia de la temperatura

En esta sección mostraremos el estudio llevado a cabo acerca de la influencia de la temperatura en los coeficientes de transporte en membranas de LLDPE sometidas a una elongación del 100% en la dirección de extrusión. La membrana empleada es la A1 y los gases utilizados son: O₂, He, N₂ y CO₂.

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en la sección anterior, no parece necesario un control riguroso de la presión aplicada a la membrana, salvo a relativamente bajas presiones. Sin embargo, dado que el estudio de la influencia de la temperatura en el transporte en membranas de LLDPE sin estirar fue realizado fijando la presión en un valor aproximado de 200 mbar, creemos conveniente que el estudio en membranas tensionadas se lleve a cabo en las mismas condiciones para poder comparar ambos estudios.

La secuencia seguida fue la misma que la descrita anteriormente en la sección 4.2.1.2. Los experimentos se realizaron con O₂, He, N₂ y CO₂ de forma sucesiva. Y para cada gas se midieron dos series. La primera en orden creciente de temperatura y la segunda en orden descendente, ambas en intervalos de 5 grados. Sin embargo, se introdujo una novedad en el método operativo. Dicha novedad consistió en realizar una primera experiencia con O₂ a la temperatura experimental más elevada. Y a continuación, se procedió a seguir la secuencia descrita arriba.

La Figura 4.15 muestra los valores del coeficiente de permeabilidad en la forma habitual tipo Arrhenius. Se observa que los resultados en ambas series coinciden, dentro del error experimental, para todos los gases.

Como en casos anteriores, los valores del time-lag no han podido ser determinados experimentalmente debido al pequeño valor de la magnitud $l^2/6D$, por lo que no daremos valores para el coeficiente de difusión.

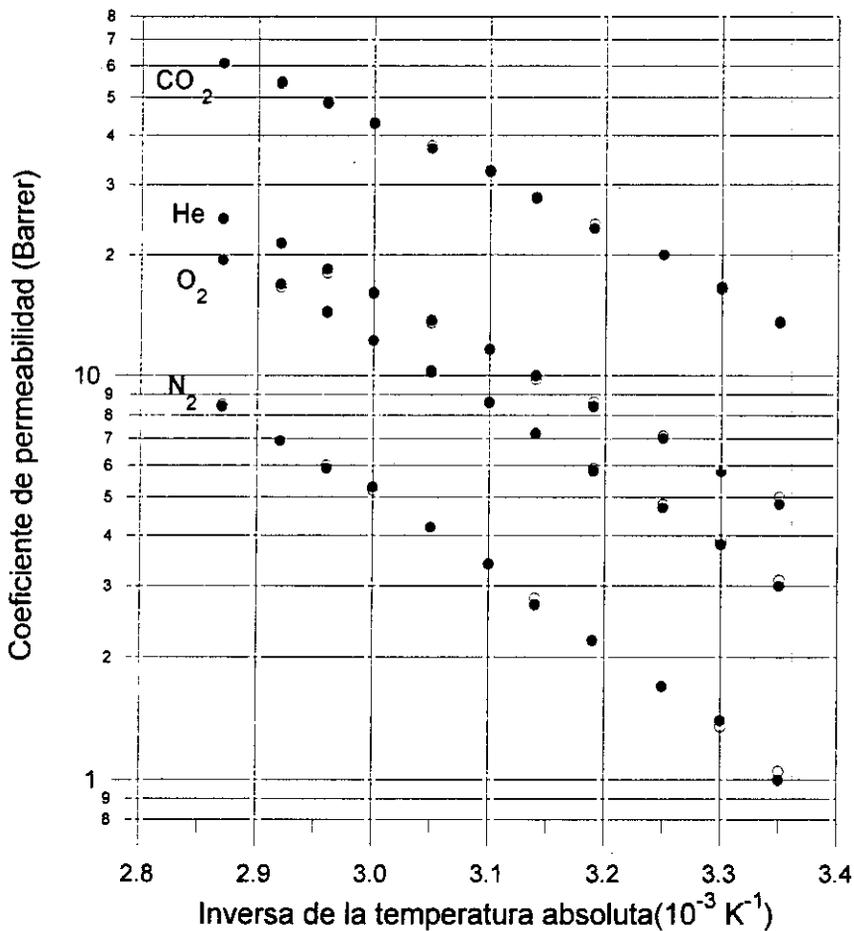


Figura 4.15. Variación del coeficiente de permeabilidad con la temperatura en una membrana sometida a un estiramiento longitudinal del 100%.

En esta sección también incluiremos el estudio realizado empleando una membrana del tipo A1, que fue estirada longitudinalmente hasta alcanzar una longitud doble de la que inicialmente poseía y a la que, posteriormente, se sacó del bastidor para permitir su relajación durante un periodo de un día. Transcurrido este tiempo, se colocó la membrana en la célula y se procedió a la realización de los experimentos de permeación. De forma similar al caso precedente, se calentó la membrana a una temperatura de 75°C durante dos horas y después se la permitió enfriarse hasta la temperatura ambiente, sin permitir que ningún gas entrara en contacto con ella. A continuación se realizó una serie de medidas con CO_2 desde 25 hasta 75°C en intervalos de 5 grados. Los valores de permeabilidad medidos en este caso, así como los obtenidos en la membrana que se mantuvo estirada, se pueden observar de forma comparada en la Figura 4.16. La difusividad en la muestra no ha podido ser evaluada.

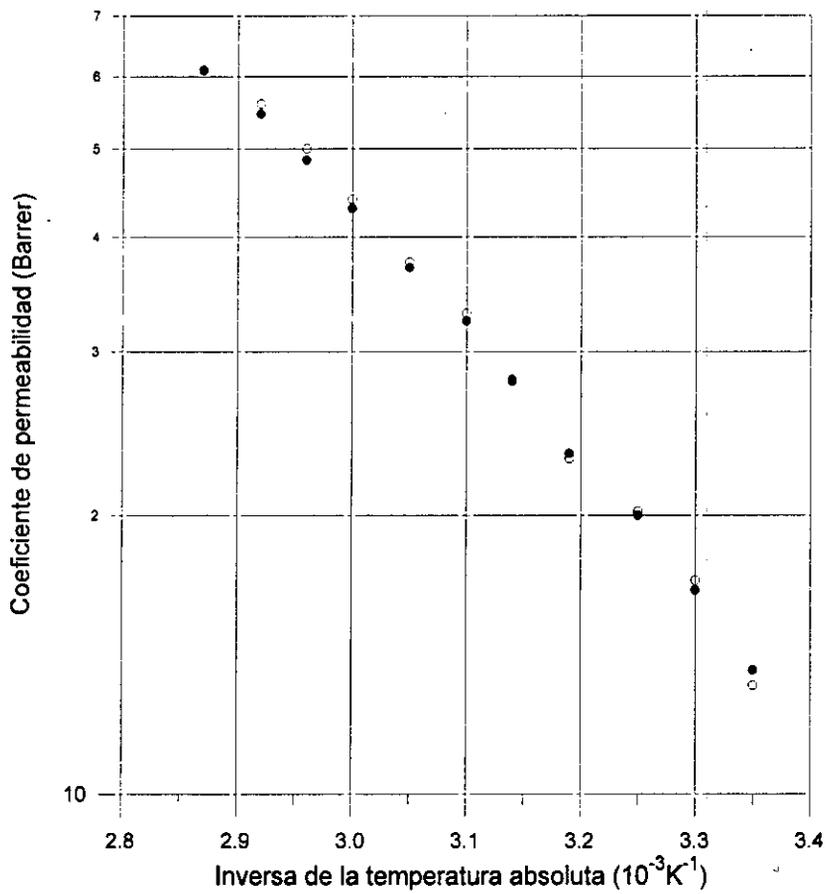


Figura 4.16. Coeficiente de permeabilidad de CO_2 en una membrana de LLDPE sometida a estiramiento longitudinal.

4.3.1.3 Selectividad

En esta sección presentamos la variación del factor de separación para cada par de gases de la membrana A1 estirada longitudinalmente en función de la temperatura.

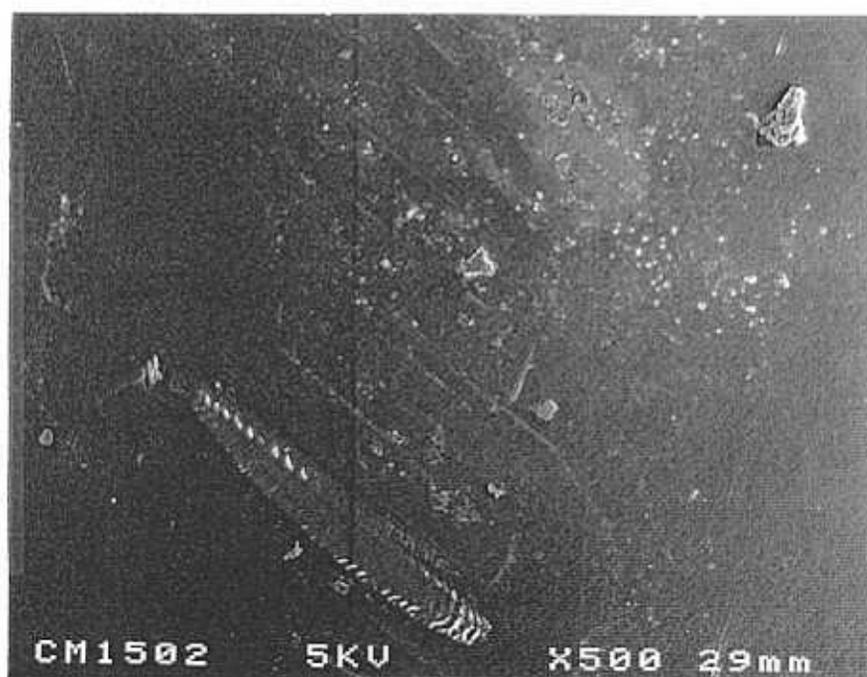
Tabla 4.2. Factor de separación de una membrana de LLDPE sometida a estiramiento longitudinal a varias temperaturas.

T (°C)	CO ₂ /He	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /N ₂	He/O ₂	He/N ₂	O ₂ /N ₂
25	2,8	4,5	14	1,6	4,8	2,9
30	2,9	4,4	12	1,5	4,1	2,7
35	2,9	4,3	12	1,5	4,2	2,8
40	2,8	4,0	11	1,4	3,9	2,6
45	2,8	3,9	10,3	1,4	3,6	2,7
50	2,8	3,8	9,5	1,3	3,4	2,5
55	2,7	3,6	8,8	1,3	3,2	2,4
60	2,7	3,5	8,3	1,3	3,1	2,3
65	2,6	3,4	8,1	1,3	3,0	2,4
70	2,6	3,2	7,9	1,3	3,1	2,4
75	2,5	3,1	7,2	1,3	2,9	2,3

Como puede verse en la Tabla 4.2 la permselectividad disminuye a medida que aumenta la temperatura. En el intervalo de temperatura estudiado, esta disminución oscila entre el 10% para el poder separador CO₂/He hasta el 50% del factor de separación CO₂/N₂.

4.3.2 Microscopia electrónica

La observación con el microscopio electrónico de barrido de una membrana sometida a estiramiento, mediante una elongación del 100 %, nos muestra la existencia de una distribución de pequeños defectos, de tamaño variable, en la superficie de la misma.



Fotografía 4.2. Imagen de la superficie de una membrana sometida a estiramiento longitudinal.

4.4 Muestras compuestas por múltiples membranas

El objeto de esta sección es el estudio del transporte en muestras compuestas por varias membranas. Se ha estudiado el efecto del apilamiento en la permeabilidad y en la difusión, así como la influencia en su dependencia con la temperatura y con la presión.

Para obtener las muestras se operaba de la siguiente manera: se disponían las membranas una sobre otra de forma suficientemente compacta manteniendo siempre alineadas las direcciones de extrusión de cada una de ellas.

4.4.1 Influencia de la presión

Se presenta el efecto del gradiente de presiones establecido entre ambos lados de la muestra en el coeficiente de permeabilidad y en el de difusión a diferentes temperaturas.

Las tres muestras objeto de este estudio estaban compuestas por cuatro láminas de LLDPE de los tipos A1, A7 y A14. En la muestra tipo A1 se empleó como gas permeante He, en la tipo A7 se utilizaron O₂ y CO₂ y en la tipo A14 se utilizó CO₂. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 4.17 a 4.24. En el sistema LLDPE A7/O₂ las temperaturas a las que se realizaron los experimentos fueron 30, 55 y 70°C. Para cada temperatura se realizaron dos series de medidas. Se comenzó a medir a 30°C y a baja presión, aumentando sucesivamente la presión hasta alcanzar su valor máximo. A continuación se midió a 55°C de la misma manera, desde la más baja presión hasta la máxima permitida por las condiciones experimentales. Seguidamente se midió a 70°C repitiendo el procedimiento de medida. Una vez medidas estas tres series, se procedió a medir otras tres según el procedimiento descrito anteriormente, esto es, de menor a mayor temperatura y aumentando de forma sucesiva la presión. Además se llevó a cabo un experimento con CO₂ a 25°C aumentando sucesivamente la presión. En las Figuras 4.17 y 4.18 se pueden observar los valores de P y D , respectivamente, obtenidos para el

CO₂ a 25°C y en las dos series de medidas hechas con O₂ a 30°C. Mientras que en las Figuras 4.19 y 4.20 se muestran los valores de la permeabilidad y de la difusión de O₂ en la muestra del tipo A7, respectivamente, en función de la presión a 30, 55 y 70°C.

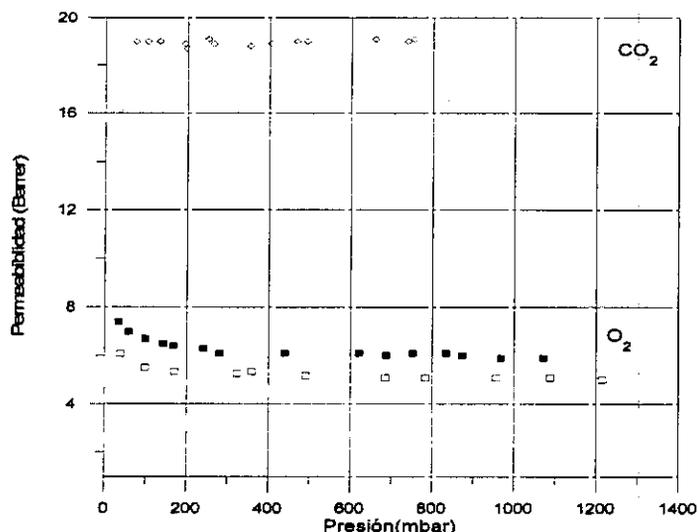


Figura 4.17. Variación de la permeabilidad con la presión aplicada en la muestra tipo A7.

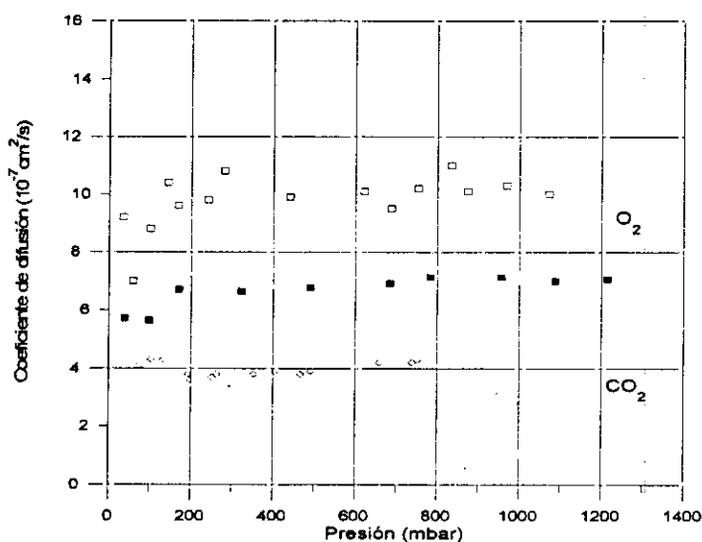


Figura 4.18. Variación del coeficiente de difusión con la presión aplicada en la muestra tipo A7.

En las Figuras 4.21 y 4.22 se muestran los valores de P y D , respectivamente, de CO₂ en LLDPE tipo A14 a 35, 55 y 75°C. Como en el caso expuesto arriba, se realizaron dos series de medidas a cada temperatura y se procedió siempre de menor a mayor temperatura. Sin embargo, se introdujeron dos novedades en la secuencia de medida. La primera consistió en realizar una medida inicial a una presión media y a 75°C. Y la segunda novedad consistió en modificar el procedimiento de medida en las

segundas series: en lugar de aumentar sucesivamente la presión, se midió de la mayor presión posible hasta la menor presión alcanzada.

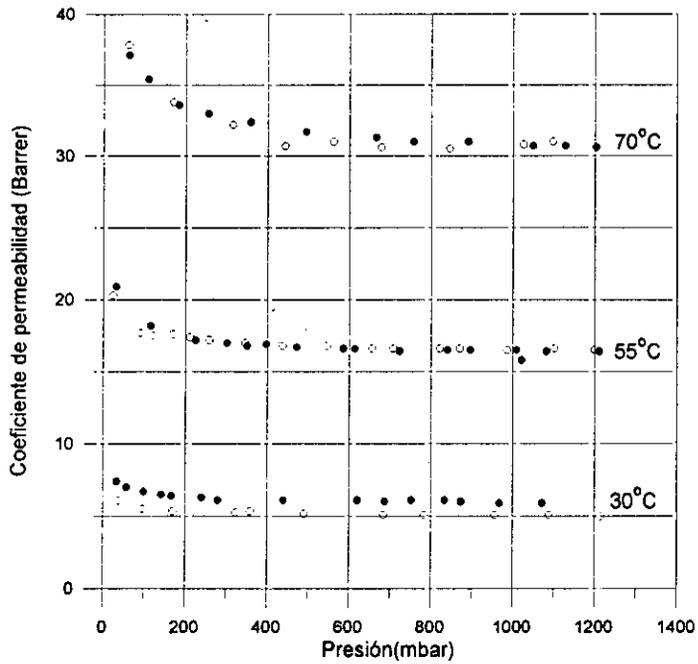


Figura 4.19. Variación del coeficiente de permeabilidad de O_2 en la muestra tipo A7 con la presión aplicada.

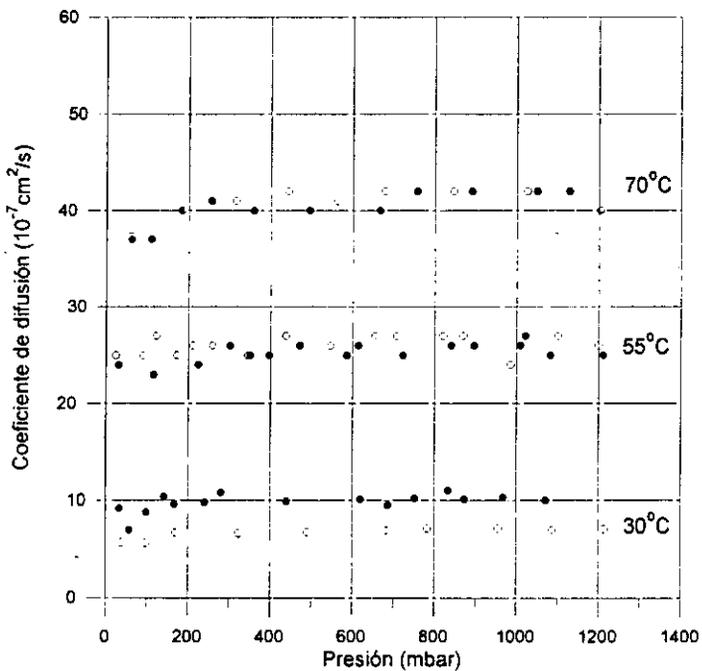


Figura 4.20. Variación del coeficiente de difusión de O_2 en la muestra tipo A7 con la presión aplicada.

En las Figuras 4.23 y 4.24 se ha representado la dependencia con la presión de la permeabilidad y de la difusión, respectivamente, de He en muestras compuestas por cuatro láminas de LLDPE tipo A1 a 25 y a 60°C. Únicamente se realizó una serie de medidas aumentando progresivamente la presión a cada temperatura.

Se observa que el efecto de la presión en la permeabilidad de O₂ en la muestra tipo A7 es diferente dependiendo del valor de dicha presión, advirtiéndose dos regiones de comportamiento diferenciado. Así a relativamente bajas presiones, el coeficiente de permeabilidad se modifica sensiblemente a medida que cambia la presión aplicada. Mientras que en el resto del intervalo de presiones analizado, la influencia de la presión en la permeabilidad es nula o prácticamente nula.

La extensión de la primera región (a relativamente baja presión) depende de la temperatura, de forma que a medida que aumenta la temperatura esta primera región parece extenderse a valores mayores de presión. Asimismo, la influencia de la presión en la permeabilidad es más notable cuanto mayor es la temperatura.

Por otra parte, en la segunda región la permeabilidad parece disminuir ligeramente a medida que aumenta la presión. La disminución a lo largo del intervalo de presiones estudiado apenas alcanza el 5%.

Como se observa en la Figura 4.20, no se encuentra ninguna tendencia importante del coeficiente de difusión, dentro del error experimental, al variar la presión en todo el rango atmosférico y subatmosférico.

De la misma manera, podemos afirmar que la reproducibilidad de resultados no está asegurada. Tanto la permeabilidad como la difusión medidas a 25°C en las segundas series son superiores a las que se obtienen en las primeras. Este aumento es del 20% en permeabilidad y del 50% en difusividad. A 55 y 70°C los valores medidos en las segundas series reproducen los de las primeras.

Si nos fijamos en los resultados obtenidos empleando como penetrante CO₂, podemos encontrar que tanto P como D no muestran tendencia alguna al variar la

presión aplicada. Hay que hacer notar, como se aprecia en la Figura 4.17, que el perfil de permeabilidad del CO_2 difiere del encontrado con el O_2 .

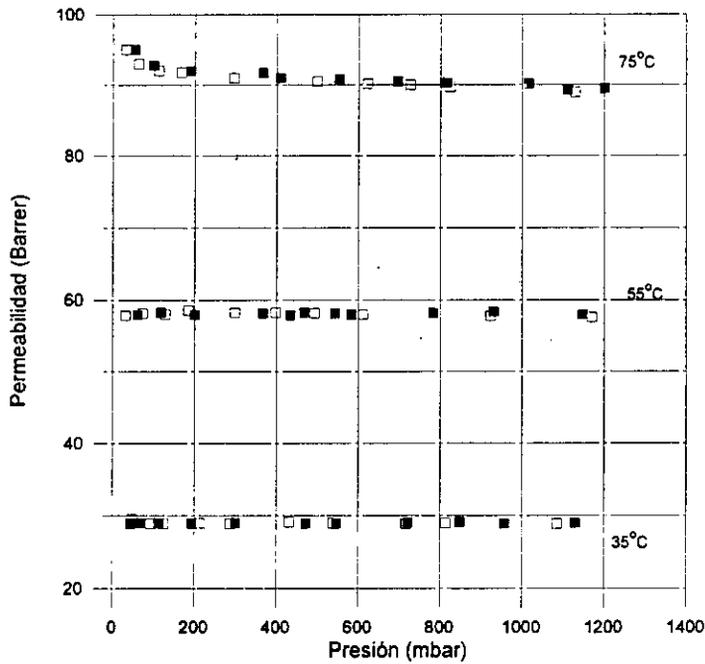


Figura 4.21. Coeficiente de permeabilidad de CO_2 en la muestra tipo A14.

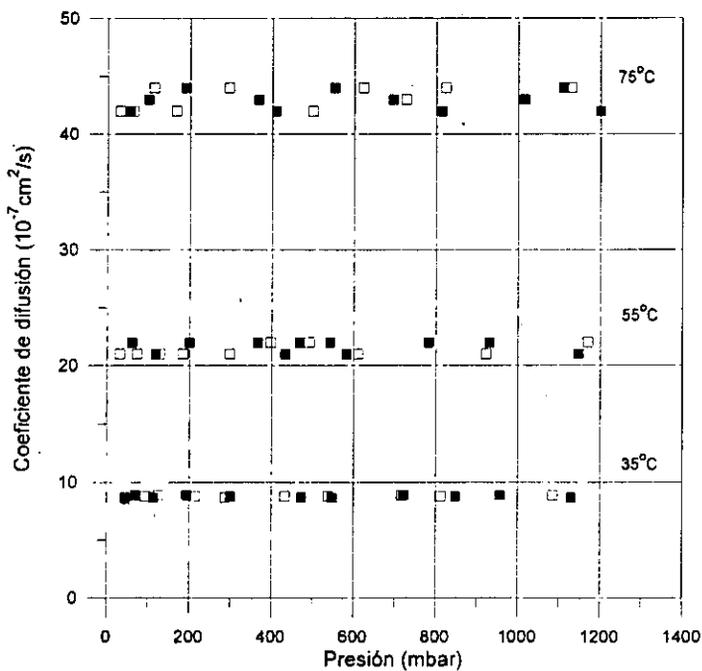


Figura 4.22. Coeficiente de difusión de CO_2 en la muestra tipo A14.

En el caso de la muestra tipo A14, no se observan claramente las dos zonas de comportamiento diferenciado. La permeabilidad a muy bajas presiones apenas se ve

alterada por la presión y en el resto del intervalo de presiones analizado permanece independiente de la presión aplicada. De la misma manera, la difusión de CO_2 no muestra dependencia alguna con la presión aplicada.

Conviene fijar la atención en que se consigue reproducir en las segundas series de medidas los valores de P y D obtenidos en las primeras. Parece que el sencillo pretratamiento al que fue sometida la membrana es suficiente para que ésta presente una conducta reversible.

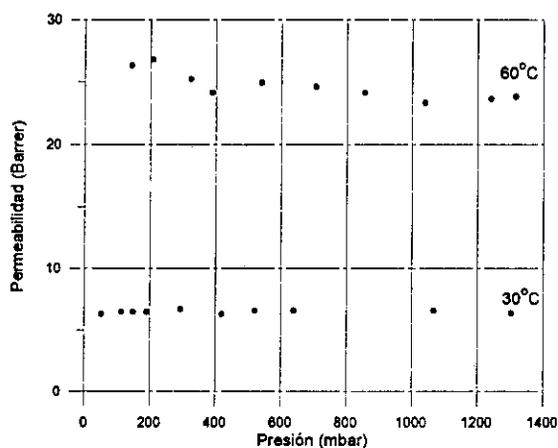


Figura 4.23. Variación del coeficiente de permeabilidad de He en una muestra múltiple de LLDPE tipo A1 con la presión aplicada.

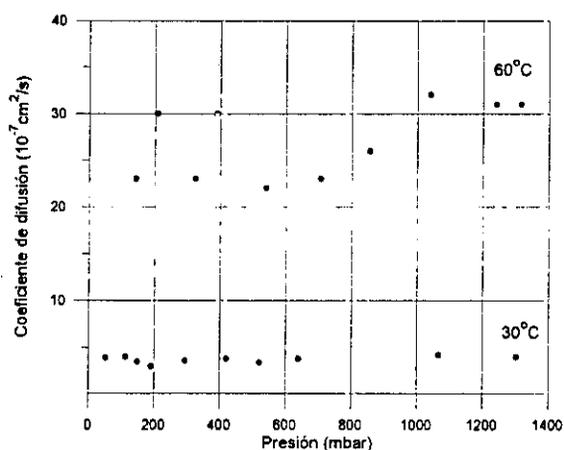


Figura 4.24. Variación del coeficiente de difusión de He en una muestra múltiple de LLDPE tipo A1 con la presión aplicada.

En la permeación y difusión de He en la muestra tipo A1 se observa aproximadamente el mismo comportamiento que en los casos anteriores. La difusión no muestra una tendencia clara de cambio, dentro del error experimental, al variar la

presión. Mientras que la permeabilidad parece ser más sensible a los cambios de presión.

En la isoterma a 25°C no se observa dependencia del coeficiente de permeabilidad con la presión, mientras que en la de 60°C se aprecia una ligera disminución conforme aumentamos la presión.

4.4.2 Influencia de la temperatura

Se dispuso una muestra formada por cuatro láminas de LLDPE tipo A14 y se realizaron varias series de medidas empleando He para determinar el efecto de la temperatura en los coeficientes de transporte.

Aunque se mostró en la sección anterior que la difusión y permeación de gases apenas se modificaba con la presión aplicada en el rango atmosférico y subatmosférico, salvo a muy bajas presiones, los experimentos se realizaron en las mismas condiciones de presión, esto es, con una diferencia de presiones de 200 mbar aproximadamente.

En total se realizaron cuatro series de medidas, todas ellas aumentando sucesivamente la temperatura. En las dos primeras en intervalos de 5 grados, mientras que en las dos siguientes los intervalos de temperatura eran de 10 grados. La duración media de cada serie era de tres días. Las dos primeras series se llevaron a cabo seguidamente una tras otra. La tercera se realizó una semana después. Y el intervalo de tiempo entre ésta y la última fue de dos meses. Entre la realización de cada serie y la siguiente, sobre el sistema se hacía continuamente el vacío y la temperatura permanecía constante en 25°C.

En las Figuras 4.25 y 4.26 se han representado en escala semilogarítmica la permeabilidad y la difusión, respectivamente, frente a la inversa de la temperatura absoluta.

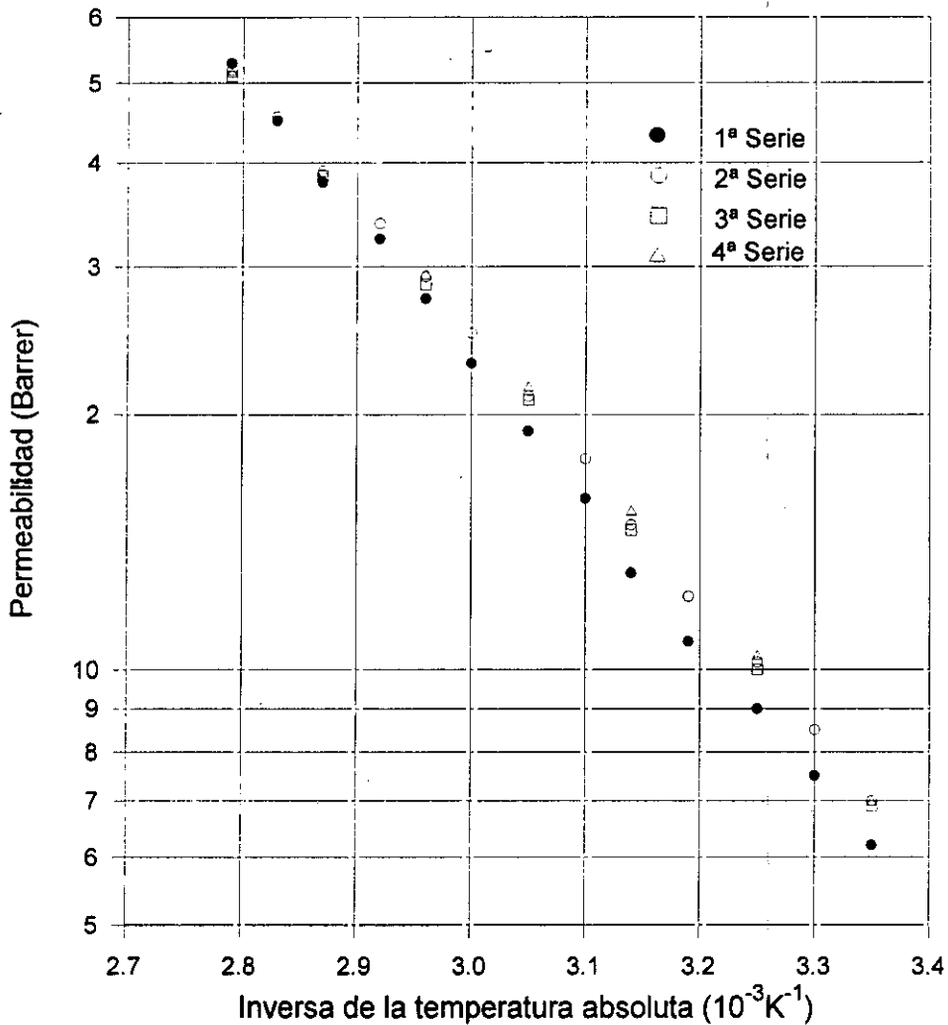


Figura 4.25. Coeficiente de permeabilidad de He en una muestra formada por cuatro láminas de tipo A14.

Son varias las observaciones que se pueden hacer tras examinar estos resultados. En primer lugar, resulta llamativo el brusco salto que presenta el perfil de difusión correspondiente a la primera serie en el intervalo de temperaturas comprendido entre 55 y 60°C. Dicho salto no se observa en ninguno de los resultados de difusión correspondientes a las restantes series de medidas. En cuanto a lo que respecta a los valores de permeabilidad, en la Figura 4.25 no se encuentra un salto tan notable como el que se observa en los valores de difusión.

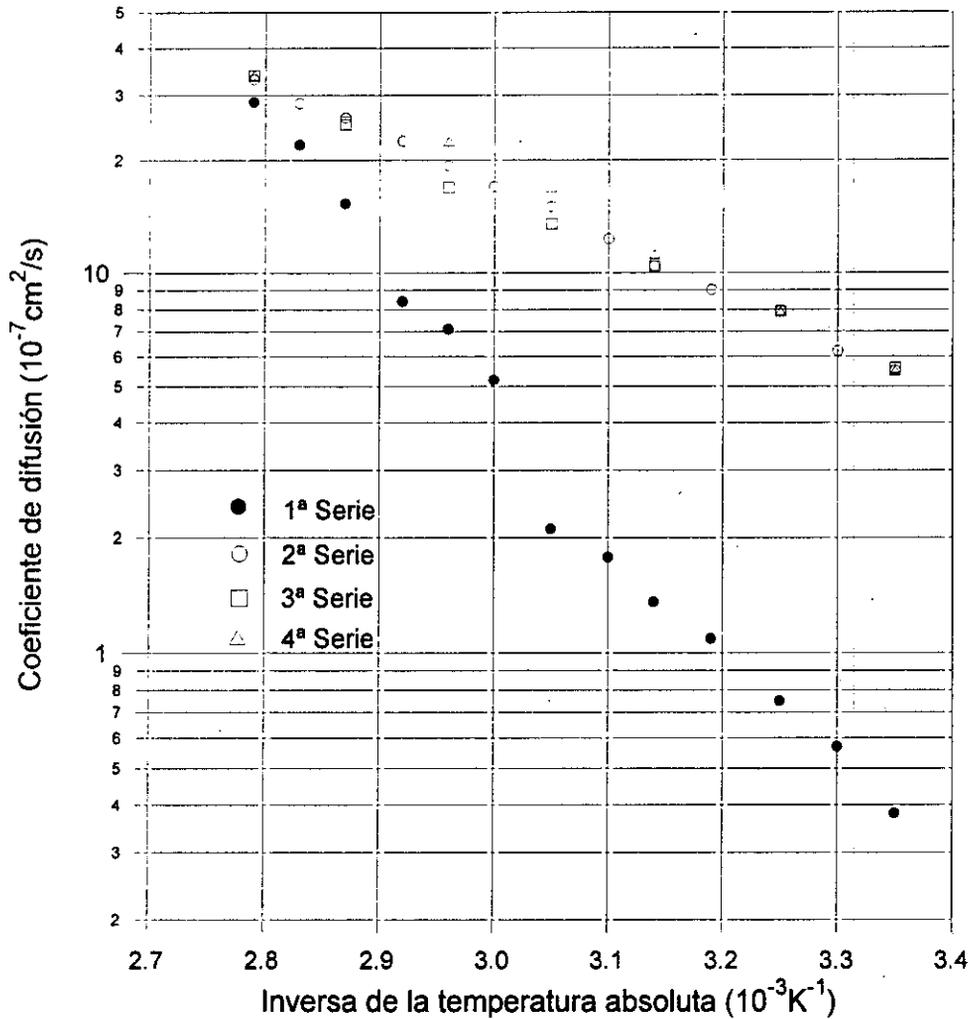


Figura 4.26. Variación del coeficiente de difusión de He con la temperatura en una muestra múltiple tipo A14.

En segundo lugar, cabe destacar el hecho de que tanto los valores de difusión como los de permeabilidad obtenidos inicialmente son inferiores a los medidos en las siguientes series de medidas. El aumento observado en los valores correspondientes a la segunda serie respecto de los de la primera es tanto mayor cuanto menor es la temperatura, alcanzando su máximo valor en el 13% para la permeabilidad, mientras que para la difusión el aumento es de 10 a 15 veces su valor inicial. De la misma manera, se observa que tanto los valores medidos una semana después como los obtenidos dos meses después reproducen la segunda serie de medidas dentro del error experimental, manteniéndose estables, por lo tanto, las características difusivas de la muestra.

En esta sección también se muestran los resultados del análisis de la dependencia con la temperatura de P y de D en varias muestras formadas cada una de ellas por cuatro láminas de diferentes tipos de LLDPE. Una de las muestras estaba compuesta por láminas de tipo A1, otra por láminas de tipo A14 y, por último, la tercera por láminas de tipo A12. Los gases empleados en el estudio de transporte en las dos primeras muestras fueron O_2 y CO_2 , mientras que en el caso de la tercera muestra se emplearon O_2 y N_2 . El método operacional, así como las condiciones experimentales, fueron los mismos que se han descrito en secciones anteriores. De la misma manera, se hizo necesario un control térmico de las muestras con la finalidad de asegurar la reversibilidad de los resultados. Los valores de los coeficientes de permeabilidad y de difusión se muestran en las Figuras 4.27 a 4.32.

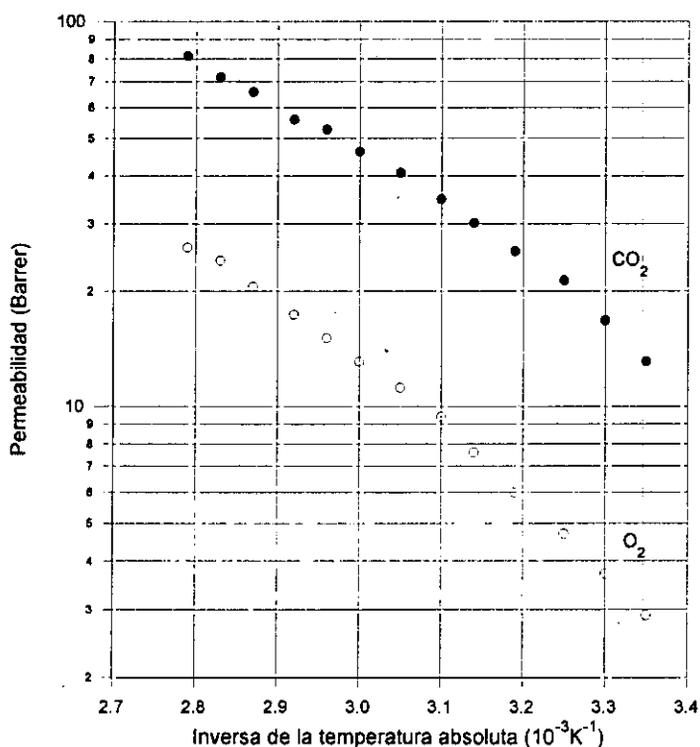


Figura 4.27. Variación con la temperatura de la permeabilidad en la muestra tipo A1.

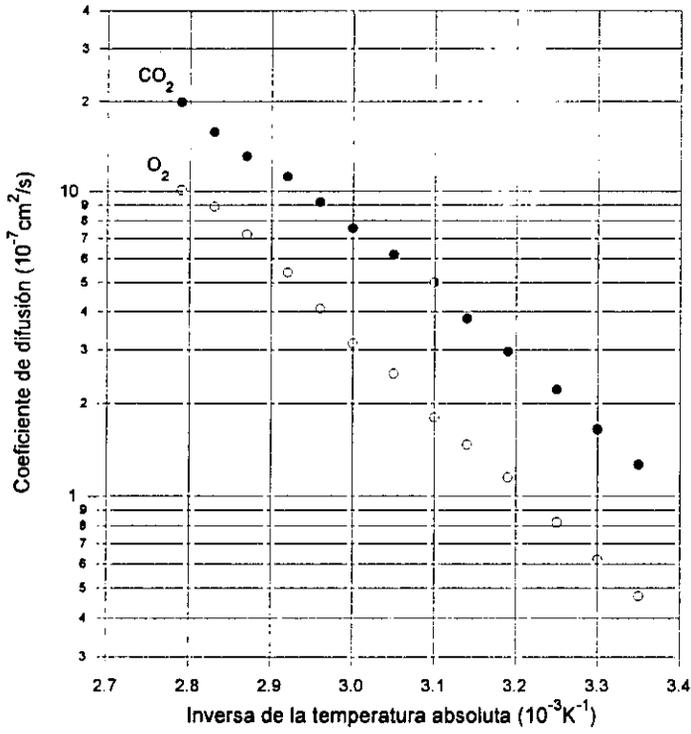


Figura 4.28. Variación con la temperatura del coeficiente de difusión en la muestra tipo A1.

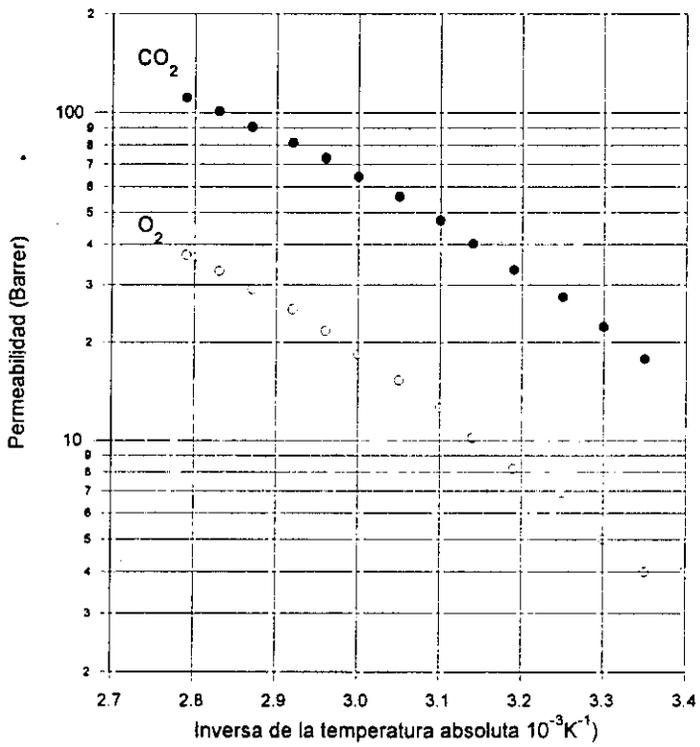


Figura 4.29. Coeficiente de permeabilidad en la muestra tipo A14.

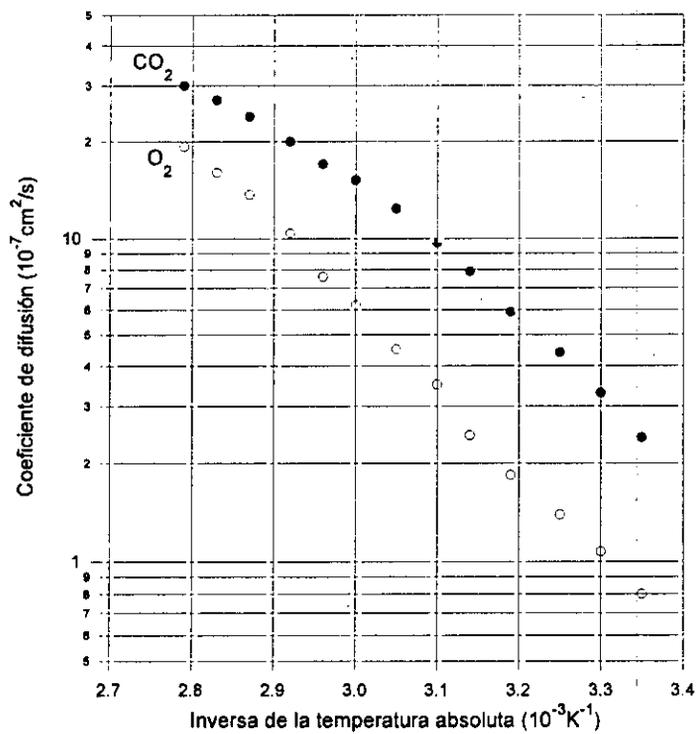


Figura 4.30. Coeficiente de difusión en la muestra tipo A14.

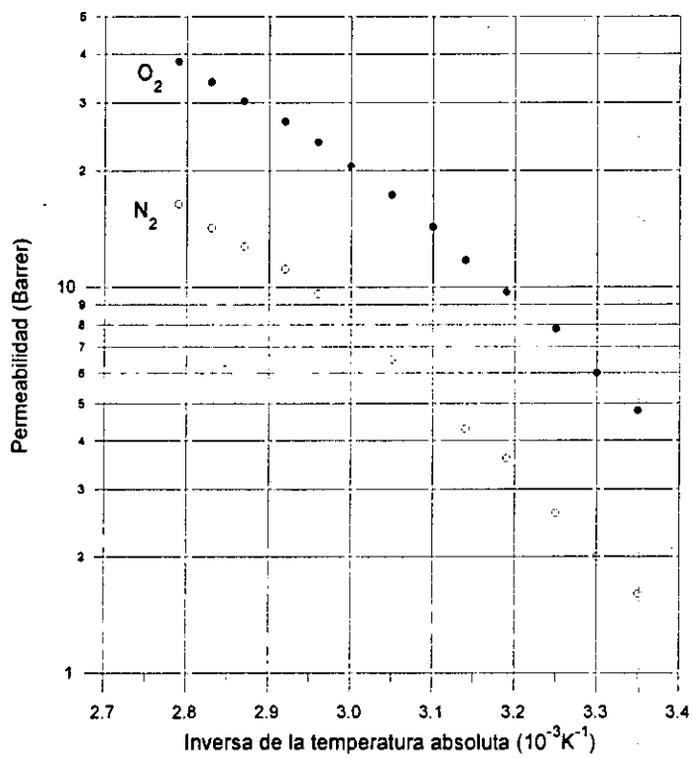


Figura 4.31. Coeficiente de permeabilidad en la muestra tipo A12 a distintas temperaturas.

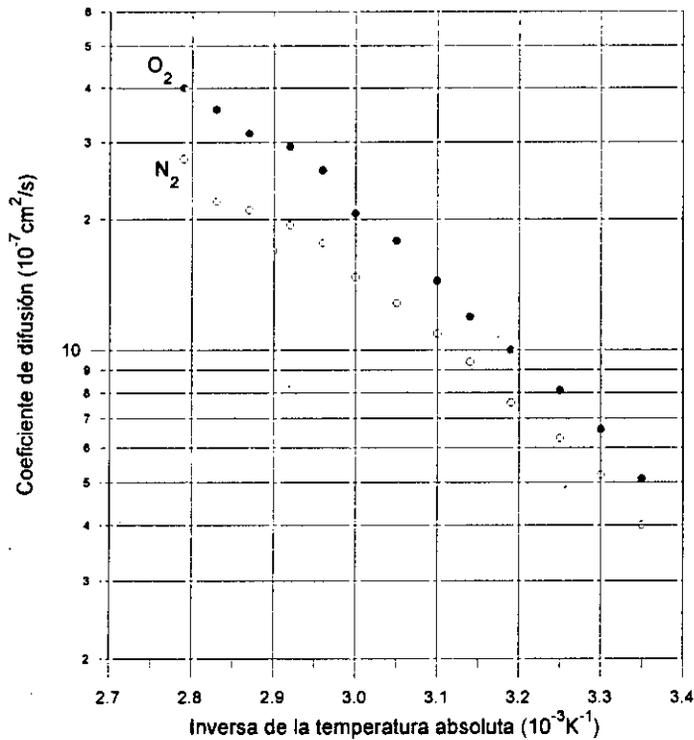


Figura 4.32. Coeficiente de difusión en la muestra tipo A12 a distintas temperaturas.

4.4.3 Selectividad

Con el objeto de analizar la selectividad en muestras compuestas por varias láminas se realizaron experimentos de permeación con O₂, He, N₂ y CO₂ a distintas temperaturas en una muestra compuesta por cuatro membranas de LLDPE tipo A12.

Como en casos anteriores calentamos las membranas previamente, para pasar después a la realización de las series de medidas. Cada serie era iniciada a 25°C y finalizada a 85°C en intervalos de 5 grados. La diferencia de presiones impuesta a la muestra fue de 200 mbar, aproximadamente, en todos los casos. Con los valores medidos construimos la siguiente tabla, en la que se presenta el factor de separación a distintas temperaturas.

Tabla 4.3. Factor de separación en una muestra múltiple de LLDPE a distintas temperaturas.

T (°C)	CO ₂ /He	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /N ₂	He/O ₂	He/N ₂	O ₂ /N ₂
25	2,9	4,4	13	1,5	4,6	3,0
30	2,9	4,4	13	1,5	4,6	2,9
35	2,9	4,2	12	1,4	4,3	3,0
40	2,9	4,0	11	1,4	3,8	2,7
45	2,9	3,9	11	1,4	3,7	2,7
50	2,9	3,8	9,9	1,3	3,5	2,6
55	2,8	3,7	9,7	1,3	3,5	2,7
60	2,7	3,4	8,6	1,3	3,2	2,5
65	2,7	3,3	8,2	1,2	3,1	2,5
70	2,6	3,2	7,8	1,2	3,0	2,4
75	2,5	3,1	7,4	1,2	3,0	2,4
80	2,4	3,0	7,1	1,2	2,9	2,4
85	2,4	2,8	6,6	1,2	2,7	2,3

Se encuentra que, en todos los casos, el factor de separación disminuye a medida que aumenta la temperatura.

4.4.4 Efecto del apilamiento en el transporte

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en el estudio de transporte llevado a cabo en muestras compuestas por diferente número de membranas.

El método operacional, así como las condiciones experimentales son los mismos que se han descrito en secciones anteriores. Las muestras estudiadas estaban formadas por 1, 2, 4, 8 y 12 láminas del tipo A14, respectivamente. El gas empleado fue CO_2 .

El fenómeno de histéresis puesto de manifiesto anteriormente apareció en todos los sistemas estudiados. En las figuras que presentan los valores de permeabilidad y de difusión sólo se muestran los valores finales.

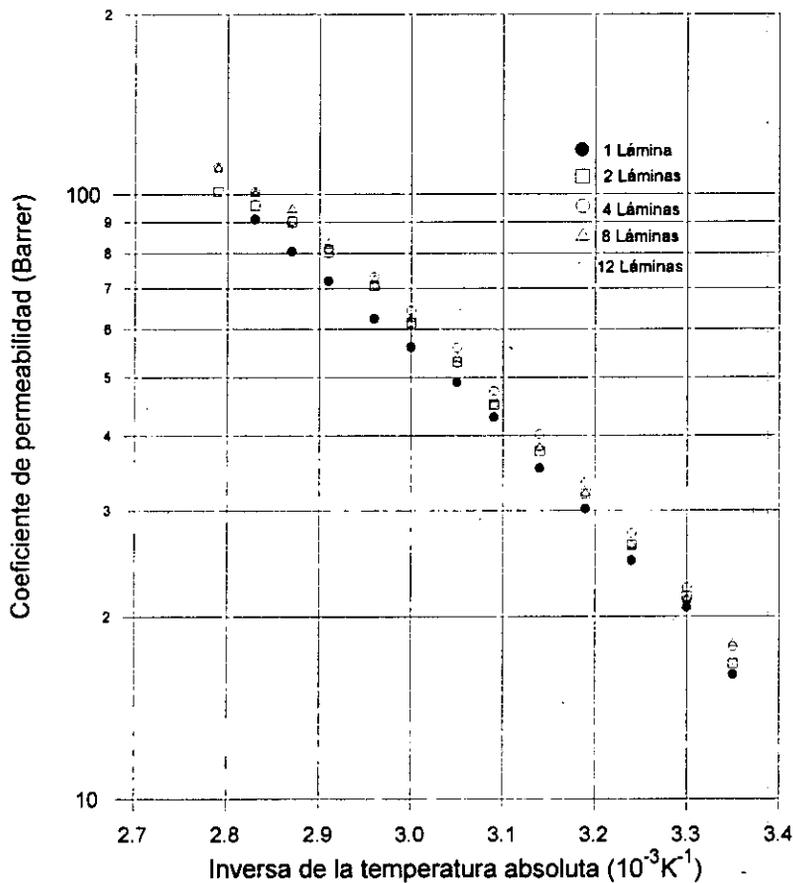


Figura 4.33. Variación del coeficiente de permeabilidad con el número de láminas que componen la muestra.

En las Figuras 4.33 y 4.34 se representan en la forma habitual tipo Arrhenius los coeficientes de permeabilidad y de difusión, respectivamente, en las distintas muestras

analizadas. El coeficiente de difusión en una sola membrana no ha podido ser determinado experimentalmente debido al pequeño valor del time-lag. No se observan diferencias significativas en los valores de la permeabilidad en todo el intervalo de temperatura estudiado. Sin embargo, hay que hacer notar que la permeabilidad en una sola lámina es ligeramente inferior al resto, no superando dicha disminución el 15%.

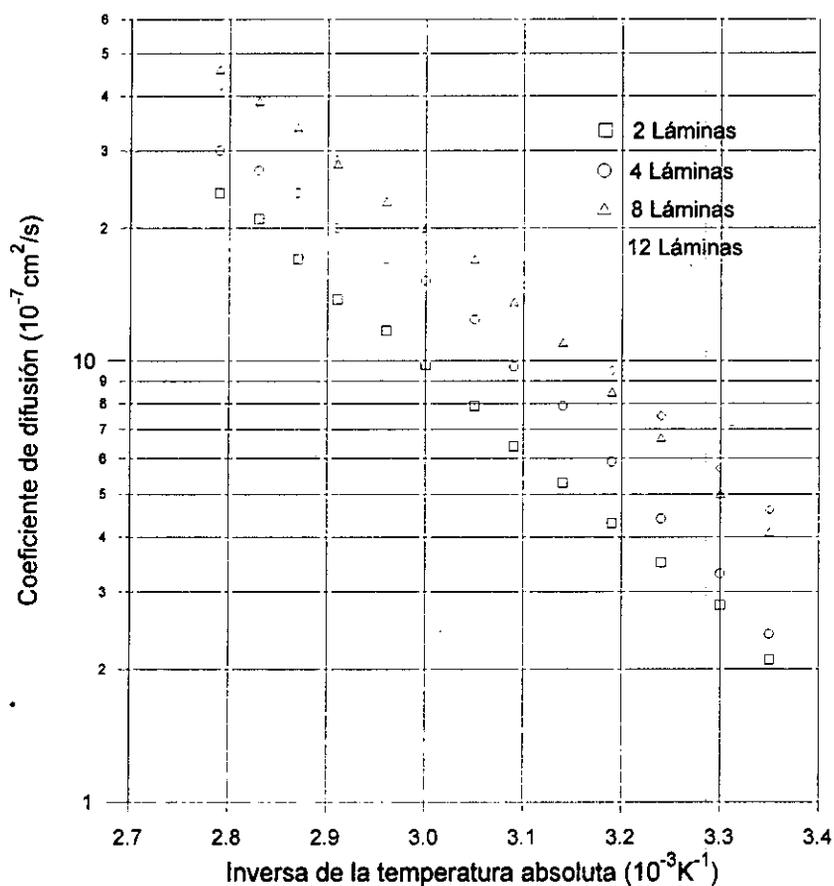


Figura 4.34. Variación del coeficiente de difusión con el número de láminas.

Por otra parte, tras observar la Figura 4.34, se puede afirmar que el coeficiente de difusión experimental depende del número de láminas que constituyen la muestra. Se observa que el coeficiente de difusión crece moderadamente a medida que aumenta el número de láminas. Así, por ejemplo, la diferencia entre la difusividad en la muestra formada por dos láminas y la de doce láminas llega a alcanzar el 75%, aproximadamente.

4.5 Muestras múltiples tensionadas

Se presentan los resultados obtenidos en los estudios de permeación llevados a cabo con membranas múltiples sometidas a una elongación del 100%. Todas las muestras fueron estiradas uniaxialmente, sin embargo, en unos casos en la dirección de procesamiento y en otros perpendicularmente a esta dirección. Las muestras estaban constituidas por cuatro láminas del mismo tipo en cada caso. Los tipos empleados fueron A1, A12 y A14. Mientras que los gases empleados fueron O_2 , N_2 y CO_2 . Las medidas iniciales en todos los casos se llevaron a cabo con O_2 . Además todos los experimentos se realizaron en las mismas condiciones de presión, esto es, con una diferencia de presiones de 200 mbar, aproximadamente.

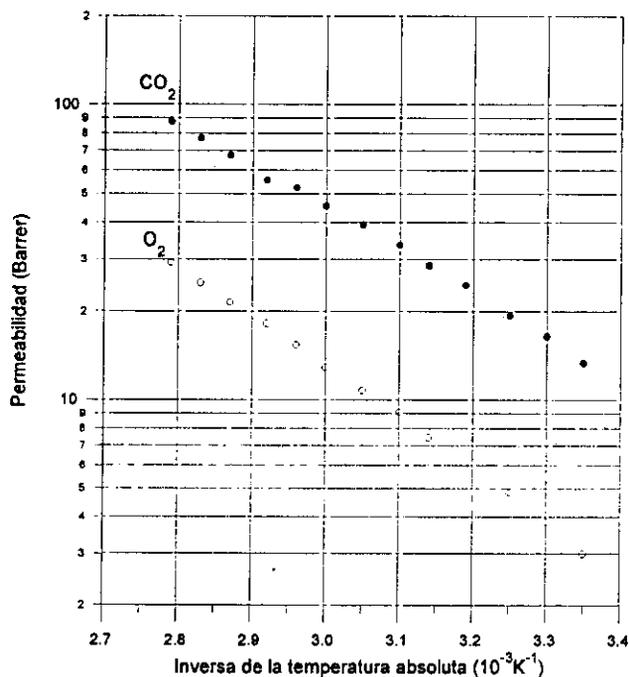


Figura 4.35. Permeabilidad en una muestra de tipo A1 sometida a un estiramiento longitudinal del 100%.

Las muestras de los tipos A1, A12 y A14 fueron estiradas longitudinalmente (en la dirección de procesamiento) muy lentamente hasta alcanzar una elongación del 100%. A continuación se permitía la relajación de las muestras fuera del bastidor. Transcurrido un periodo de un día las muestras se colocaban en la célula portamembrana. Una vez alcanzadas las condiciones óptimas para la realización de los experimentos, se llevaba a cabo en todos los casos una medida a la más alta temperatura experimental con O_2 , para

proceder después a medir una serie completa en orden creciente de temperatura con intervalos de 5 grados desde 25 hasta 85°C. Los valores de los coeficientes de difusión y

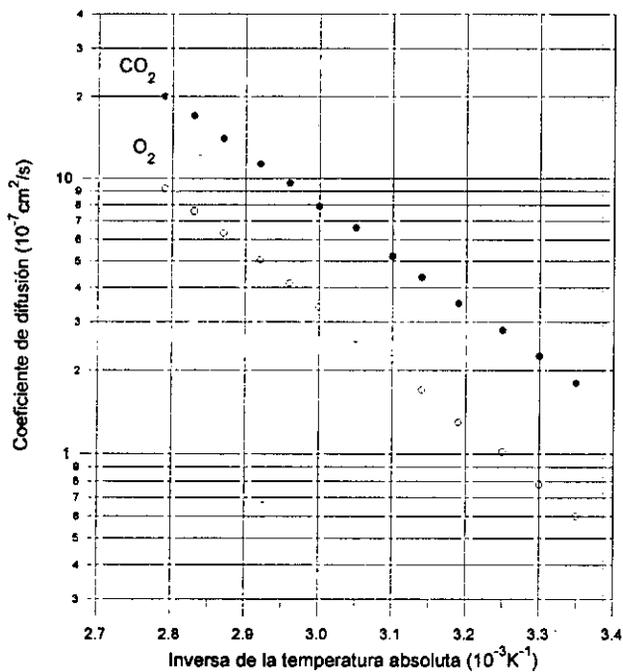


Figura 4.36. Difusividad en una muestra de tipo A1 sometida a un estiramiento longitudinal del 100%.

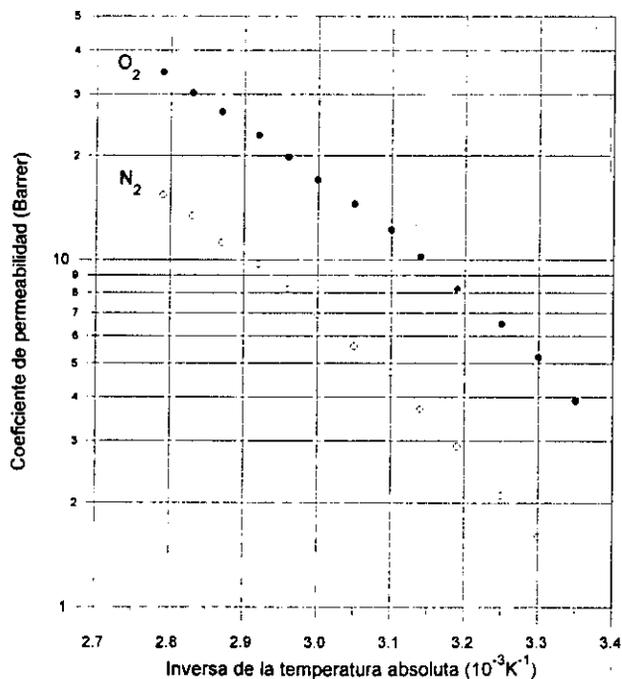


Figura 4.37. Coeficiente de permeabilidad de O_2 y N_2 en una muestra múltiple de tipo A12 sometida a un estiramiento longitudinal del 100%.

de permeabilidad obtenidos en estos experimentos se muestran en las Figuras 4.35 a 4.40. Se encuentra que, al igual que en las muestras sin estirar, los valores de P y D son mayores para el CO_2 que para el O_2 en las muestras A1 y A14; mientras que en la muestra A-12 son mayores para el O_2 que para el N_2 .

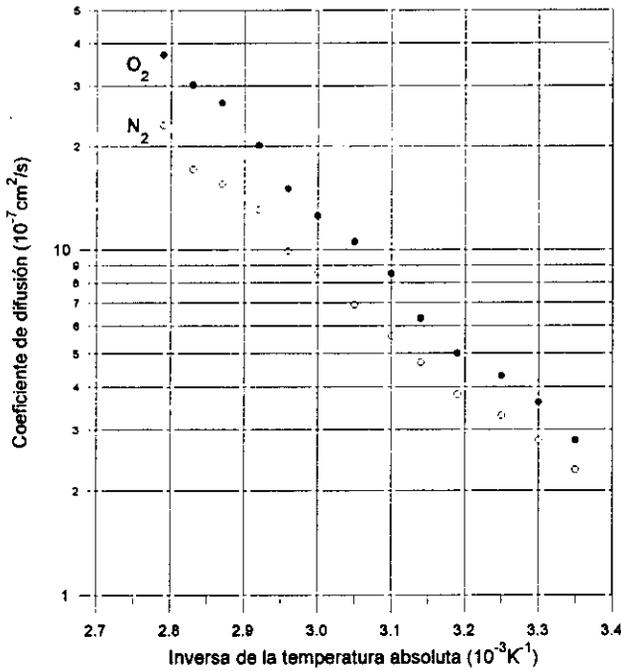


Figura 4.38. Coeficiente de difusión de O_2 y N_2 en una muestra múltiple de tipo A12 sometida a un estiramiento longitudinal del 100%.

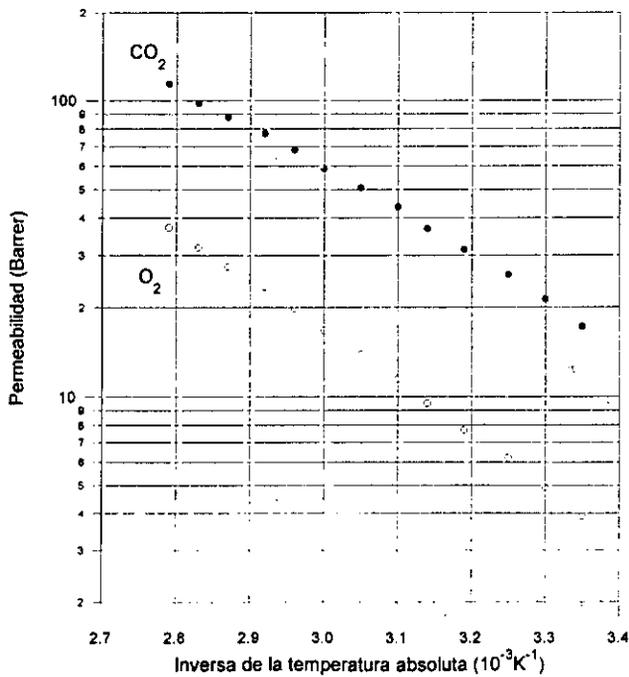


Figura 4.39. Variación del coeficiente de permeabilidad con la temperatura en una muestra múltiple de tipo A14 estirada longitudinalmente.

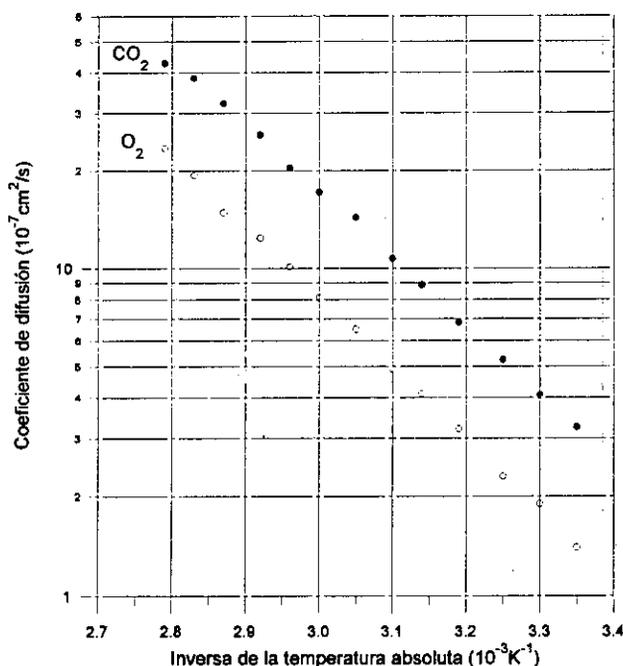


Figura 4.40. Variación del coeficiente de difusión con la temperatura en una muestra múltiple de tipo A14 estirada longitudinalmente.

En esta sección se presentan además los resultados del estudio realizado con dos muestras de los tipos A1 y A14 estiradas transversalmente (perpendicularmente a la dirección de extrusión) hasta alcanzar el doble de su longitud inicial. En el caso de la muestra de tipo A1, una vez conseguida la elongación deseada se la permitió relajarse libremente. Mientras que la muestra del tipo A14 se colocó en la célula portamembrana manteniendo el estado de tensión impuesto en el estiramiento. En las Figuras 4.41 a 4.44 se pueden observar los resultados de los estudios de transporte hechos en ambas muestras. Las medidas fueron llevadas a cabo desde 25 hasta 85°C en intervalos de 5 grados empleando inicialmente O_2 (realizando dos series de medidas) y después CO_2 . Se observa que los valores iniciales de P y D para el O_2 no son reproducidos en la segunda serie de medidas. En la muestra tipo A1, el aumento alcanza el 25% en permeabilidad y los valores de difusión son tres veces superiores a los medidos inicialmente (a las más bajas temperaturas experimentales). En la muestra tipo A14, la conducta es muy similar: el aumento es mayor cuanto menor es la temperatura, alcanzando el 30% en los valores de permeabilidad y el 300% en los de difusión. Por otra parte, la permeabilidad y la difusividad de CO_2 son mayores que las de O_2 .

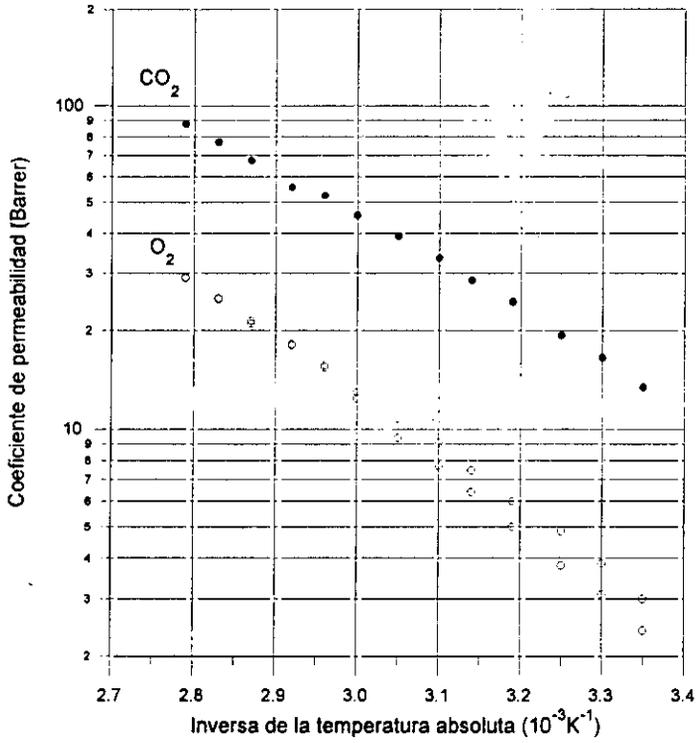


Figura 4.41. Permeabilidad en una muestra múltiple de tipo A1 estirada transversalmente.

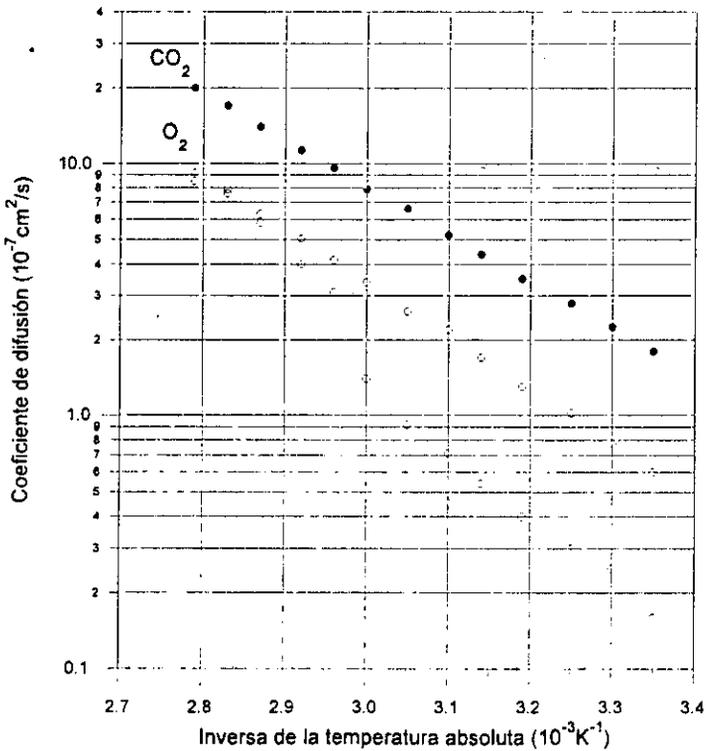


Figura 4.42. Coeficiente de difusión en una muestra múltiple de tipo A1 estirada transversalmente.

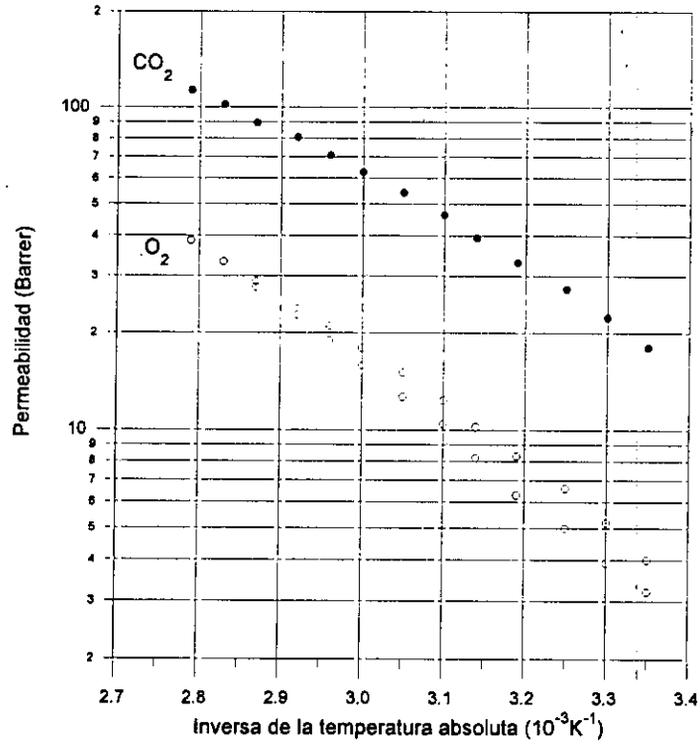


Figura 4.43. Permeabilidad en una muestra múltiple de tipo A14 sometida a un estiramiento transversal del 100%.

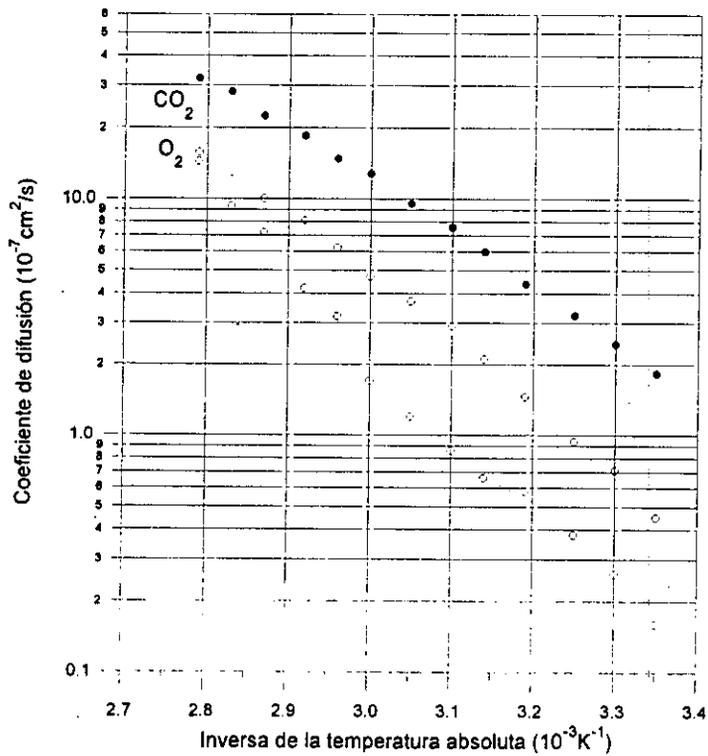


Figura 4.44. Coeficiente de difusión en una muestra múltiple de tipo A14 sometida a un estiramiento transversal del 100%.

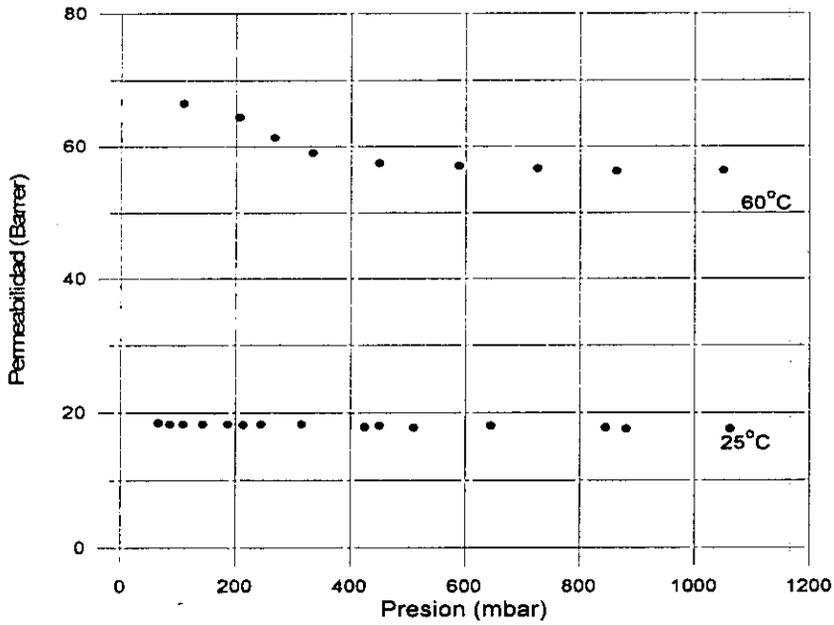


Figura 4.45. Variación con la presión del coeficiente de permeabilidad de CO_2 en una muestra múltiple sometida a estiramiento transversal.

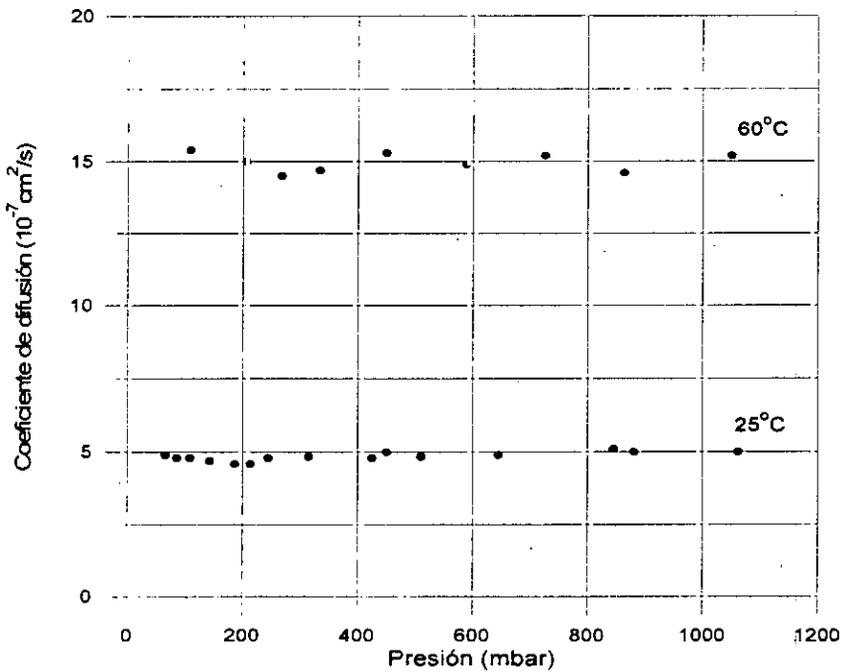
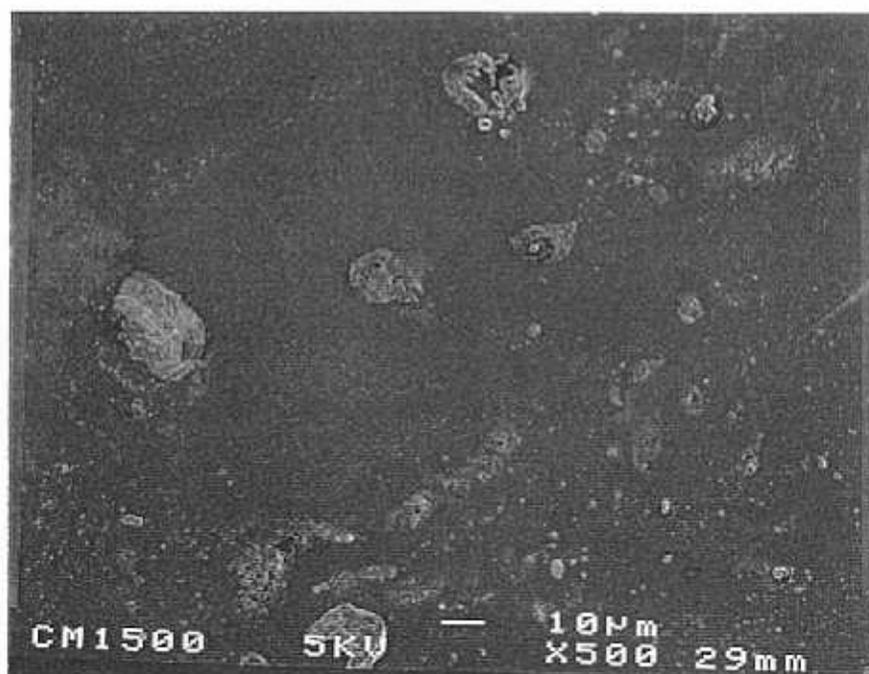


Figura 4.46. Variación con la presión del coeficiente de difusión de CO_2 en una muestra múltiple sometida a estiramiento transversal.

Una inspección visual de las muestras estiradas transversalmente nos revela la aparición de bandas y pliegues que hacen que éstas presenten un aspecto bastante deteriorado. Esta circunstancia nos movió a realizar un estudio acerca de la influencia de

la presión aplicada en los coeficientes de transporte P y D . Los resultados de este estudio se presentan en las Figuras 4.45 y 4.46. No se encuentra efecto alguno de la presión en el rango estudiado, por lo que podemos afirmar que tanto P como D permanecen independientes de la presión en el rango atmosférico y subatmosférico.

Las fotografías, tomadas con el microscopio electrónico de barrido, de la superficie de las muestras estiradas transversalmente nos revelan la aparición de múltiples defectos y huecos, algunos de los cuales llegan a alcanzar un tamaño considerable.



Fotografía 4.3. Imagen de la superficie de una muestra sometida a estiramiento transversal.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se discutirán los resultados experimentales presentados en el capítulo anterior. Con el fin de exponer esta discusión con la mayor claridad posible, ambos capítulos están subdivididos de manera similar. En primer lugar, se abordan los resultados para las membranas individuales. Y a continuación se tratan los resultados obtenidos para las muestras compuestas por varias láminas. En ambos casos, se compararán entre sí los resultados obtenidos en membranas estiradas y sin estirar.

5.1 Membrana individual normal

Los valores de permeabilidad, *per se*, ofrecen poca información acerca del proceso de permeación, debido a su naturaleza en dos etapas: disolución y difusión. Por esta razón, la forma más lógica de entender el proceso parece que es el análisis de los procesos de disolución y de difusión de forma separada. Sin embargo, puesto que sólo poseemos valores de permeabilidad, restringiremos nuestra discusión a esta magnitud. No obstante, desde el punto de vista de la ingeniería, los datos de permeabilidad poseen gran interés y posiblemente constituyen el principal incentivo para continuar avanzando en el conocimiento de la morfología de polímeros, así como del estudio del transporte en ellos.

5.1.1 Influencia de la presión

Teniendo en cuenta las características de los sistemas estudiados, gases permanentes y polímero en estado elastomérico [Mu92],[Cl87], es esperable que el coeficiente de difusión permanezca independiente de la presión y que el gas se disuelva de acuerdo a la ley de Henry, de manera que la permeabilidad en la membrana no dependerá de la presión aplicada (consultar sección 3.2). Esta es la conducta que presenta la permeabilidad en la mayor parte del intervalo de presión estudiado. Los cambios que experimenta esta magnitud al variar la presión, para valores de presión inferiores a 200 mbar, puede deberse a factores experimentales: un error de medida sistemático en las lecturas realizadas por las cabezas sensoras, un cambio de área efectiva de la membrana a medida que se varía la presión, etc.

Por otra parte, como puede observarse en la Figura 4.4, los valores de permeabilidad obtenidos aumentando la presión y disminuyéndola son coincidentes. Este resultado sugiere que los efectos que pueden aparecer al trabajar a relativamente elevadas presiones (plastificación, dilatación de la membrana, compresión de la misma) no modifican la conducta de permeación de la membrana, exhibiendo ésta un comportamiento completamente reversible.

5.1.2 Influencia de la temperatura

Como se expuso en el capítulo de Fundamentación Teórica, la dependencia funcional del coeficiente de permeabilidad con la temperatura es, de ordinario, de tipo Arrhenius. Si los valores de permeabilidad presentados en la Figura 4.5 se ajustan a la expresión 3.34 encontramos que el acuerdo es bastante bueno. Aunque esta expresión fue originalmente propuesta para describir la dependencia funcional con la temperatura en materiales completamente amorfos, también resulta válida para describir la permeación en polímeros semicristalinos como el LLDPE, posiblemente debido a que la mayor parte del proceso de difusión tiene lugar en las regiones amorfas del material. Del correspondiente ajuste obtenemos los valores de la energía de activación exhibida por la

permeabilidad, E_p . Se observan dos regiones con distinta energía de activación en todos los casos (ver Figuras 5.1 y 5.2). Los valores obtenidos se recogen en las Tablas 5.1 y 5.2.

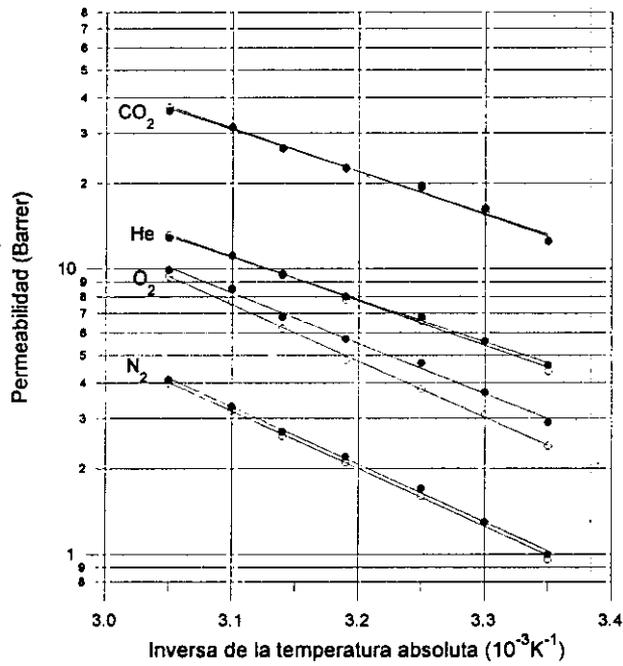


Figura 5.1. Variación del coeficiente de permeabilidad en función de la temperatura entre 25 y 55°C.

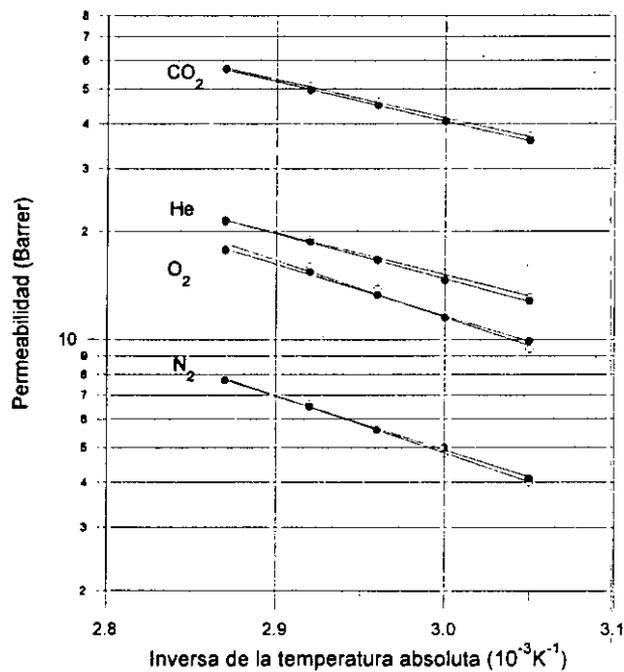


Figura 5.2. Variación del coeficiente de permeabilidad en función de la temperatura entre 55 y 75°C.

La temperatura a la que se observa el cambio de pendiente es aproximadamente la misma en todos los casos y está situada entre 50 y 55°C. La disminución de la energía de activación que se observa al comparar las energías de permeación de la primera región con las de la segunda es pequeña. La magnitud de dicha disminución es similar para todos los gases, siendo de un 20%, aproximadamente.

Tabla 5.1. Energía de activación exhibida por el coeficiente de permeabilidad en la primera serie de medidas.

Intervalo de temperatura (°C)	E_P (kJ/mol)			
	CO ₂	He	O ₂	N ₂
25–55	27,9 ± 0,8	29,1 ± 0,3	37,0 ± 0,9	37,9 ± 0,7
55–75	21,1 ± 0,3	24,2 ± 0,2	27,4 ± 2,5	31,9 ± 0,7

Tabla 5.2. Energía de activación exhibida por el coeficiente de permeabilidad en la segunda serie de medidas.

Intervalo de temperatura (°C)	E_P (kJ/mol)			
	CO ₂	He	O ₂	N ₂
25–55	28,3 ± 0,9	27,8 ± 0,6	33,3 ± 1,1	38,2 ± 0,5
55–75	20,4 ± 0,3	22,7 ± 0,5	27,1 ± 0,4	30,4 ± 0,8

Normalmente la ausencia de linealidad en las gráficas de permeabilidad ha sido utilizada para confirmar la existencia de transiciones en membranas [Me54]. El intervalo de temperatura en el que aparece el cambio de la energía de permeación sugiere que puede estar asociado a la transición α que se halló en el estudio dinámico de muestras de LLDPE. Recordamos que en dicho estudio se encontró un pico de absorción de gran intensidad a 80°C para la membrana tipo A1 y a 55°C para la muestra tipo A14. Aunque la temperatura a la que se encuentra la falta de linealidad en las gráficas de

permeabilidad no coincide exactamente con la posición de estos máximos, si es coincidente con el comienzo de la absorción α (ver Figura 4.10). Algunos autores han sugerido que el cambio en la energía de activación encontrado en ese intervalo de temperatura en los estudios de transporte gaseoso en este tipo de membranas, puede estar asociado al comienzo del proceso de fusión de las entidades cristalinas más imperfectas [Co95]. De la misma manera, Michaels y Bixler en su estudio de transporte y de sorción en una serie de polietilenos lineales encontraron que el proceso de fusión de entidades cristalinas daba comienzo a 55°C, haciéndose más pronunciado a medida que aumentaba la temperatura [Mi61].

La ausencia de reversibilidad en la permeación de O₂ sugiere que la difusividad o la solubilidad (o ambas) se han visto favorecidas a lo largo del proceso de medida. Usualmente la solubilidad de una especie en un polímero depende de la interacción específica especie-polímero y de la facilidad de condensación de la especie. En el caso de que se trate de una especie gaseosa, la interacción con el polímero es, de ordinario, pequeña. Por lo que la solubilidad viene determinada fundamentalmente por la condensabilidad del gas. Un buen indicador de la facilidad de condensación es la temperatura crítica de la especie gaseosa, de forma que cuanto mayor es ésta, más condensable es el gas. Si tenemos en cuenta la temperatura crítica del O₂ y del CO₂, parece que una determinada muestra polimérica admitirá mayor cantidad disuelta de CO₂ que de O₂. Este comportamiento ha sido observado experimentalmente en muestras de polietileno lineal y ramificado [Mi61], [Pe67]. Admitiendo que la membrana de LLDPE analizada es muy similar a un polietileno lineal convencional podemos admitir que el CO₂ será más soluble que el O₂. Por lo tanto, si se produjeran cambios en el polímero como consecuencia de una elevada concentración de soluto, éstos serían más significativos en caso de emplear CO₂. Sin embargo, en el ciclo de medidas realizadas con este último gas la reproducibilidad de resultados está asegurada. Todo esto nos indica que la conducta irreversible que presenta el sistema cuando se trata de determinar la dependencia con la temperatura de la permeabilidad parece no ser debida a cambios ocasionados por la especie permeante.

Una revisión de estudios anteriores utilizando muestras de polietileno nos ayuda a comprender este efecto. Peterlin et al. en su estudio de sorción de vapores orgánicos en

polietilenos lineales encontraron que la capacidad de sorción de las muestras aumentaba en un 40% tras varias series de medidas (en este caso, a diferencia de trabajar con gases permanentes, la elevada solubilidad de los vapores provocaba cambios en el polímero). Sin embargo, simplemente calentando la muestra a 55°C durante un periodo de tiempo similar al de realización de los experimentos se encontraba un aumento del 20% en la capacidad de sorción de las muestras. Este último efecto parece que era esperable dado que las muestras habían sido obtenidas mediante enfriamiento rápido (“quenching”) desde elevada temperatura y, por ello, no se encontraban completamente relajadas. Era después de dos series de medidas cuando se observaba un comportamiento reversible [Pe67]. De la misma manera, en el estudio del transporte gaseoso realizado por Michaels et al. en una serie de polietilenos lineales sometidos a diferentes velocidades de enfriamiento desde la matriz fundida y posteriores recocidos (“annealing”) cerca de su temperatura de fusión cristalina, se encontró que la solubilidad variaba linealmente con el contenido amorfo de las muestras, de manera que, cuanto mayor era éste, mayor era la constante de solubilidad. Sin embargo, se observó que la permeabilidad y la difusión no sólo eran determinadas por el nivel amorfo de las muestras, sino por la historia térmica del material [Mi64]. Análogamente en polipropileno (una poliolefina como el polietileno) se encontró un comportamiento similar al observado en el polietileno. Vieth y Wuerth sometieron a una serie de membranas de polietileno a varias historias térmicas enfriándolas a diferentes velocidades desde la matriz fundida y recociéndolas a distintas temperaturas (superiores a 80°C) durante un periodo de 60 minutos. En el estudio de transporte se encontró que la difusividad y la permeabilidad variaban notablemente con la historia térmica de cada membrana. Así mismo, se observó una mejora de la difusividad en las membranas que habían sido sometidas al tratamiento a alta temperatura con respecto a las muestras que sólo habían sido enfriadas desde el material inicial fundido [Vi69].

En definitiva, parece que la máxima temperatura experimental alcanzada por el sistema la primera vez está suficientemente cerca de la temperatura de fusión cristalina detectada mediante DSC (Figura 4.6), como para producir cambios en la membrana, a consecuencia de los cuales se modifican las características de transporte en la misma. Advirtiéndose, un aumento de la permeabilidad y una disminución de las energías de activación exhibidas por el coeficiente de permeabilidad. En las siguientes series de

medidas llevadas a cabo, la conducta de permeabilidad, que presenta la muestra, es de total reversibilidad.

Por otra parte, en la Tabla 5.3 se encuentran recogidos los valores de permeación tabulados a 25°C para una membrana de LDPE convencional junto con los valores calculados para la membrana obtenida a partir de copolímeros de etileno y 1-octeno mediante coextrusión, LLDPE.

Tabla 5.3. Valores del coeficiente de permeabilidad de diferentes gases, y sus correspondientes energías de activación, en un polietileno de baja densidad, LDPE ($\rho = 0,914 \text{ g/cm}^3$), y en un polietileno lineal de baja densidad obtenido a partir de copolímeros de etileno y 1-octeno, LLDPE.

	P (Barrer)		E_p (kJ/mol)	
	LDPE	LLDPE	LDPE	LLDPE
He	4,9	4,5	34,8	27,8
O ₂	2,9	2,9	42,7	33,3
CO ₂	12,6	12,7	38,9	28,3
N ₂	0,97	1,0	49,4	38,2

La permeabilidad a 25°C es prácticamente la misma en ambos tipos de membranas. Sin embargo, se observa una disminución del 20–25% en los valores de la energía de permeación. Dicha disminución puede estar provocada por la presencia del octeno en la matriz polimérica, o por la forma de procesamiento de las láminas.

Aunque no disponemos de valores precisos de la difusividad en la muestra, comprobamos que son del mismo orden de magnitud que los que se encuentran en un polietileno convencional [Cr68].

5.1.3 Selectividad

La permselectividad de uno de los tipos de membrana de LLDPE a diversas temperaturas está recogida en la Tabla 4.1.

Es bien conocido el balance existente entre la permeabilidad y la selectividad. Cuanto mayor es la selectividad, menor es la permeabilidad y viceversa. En general, los polímeros que poseen elevada permeabilidad y baja selectividad, suelen encontrarse en estado elastomérico a temperatura ambiente. Y los que tienen baja permeabilidad pero elevada selectividad están en estado vítreo [St94]. El polímero del que es objeto este estudio es un polietileno lineal de baja densidad con temperatura de transición vítrea en torno a -120°C (la adición del octeno puede modificar esta temperatura [Cl87]), muy por debajo de la temperatura experimental. Por lo que parece probable que las membranas fabricadas empleando como base este polímero posean baja selectividad. Si, por ejemplo, nos fijamos en el poder separador O_2/N_2 a 35°C , la membrana de LLDPE presenta un factor de separación de 2,9, muy parecido al que poseen otros polímeros en estado elastomérico como el PDMS (polidimetilsiloxano) con $\alpha = 2,2$; sin embargo, es mucho menor al que tienen otros polímeros en estado vítreo como el acetato de celulosa, $\alpha = 5,5$ [St94].

Como se observa en la Tabla 4.1, el factor de separación disminuye conforme aumenta la temperatura en todos los casos estudiados. En general, a lo largo del intervalo de temperatura analizado el factor de separación disminuye un 20–30%, excepto en el caso CO_2/N_2 que la reducción casi alcanza el 50%. Stern explica la disminución de la permselectividad con la temperatura en los siguientes términos: mientras que la difusividad crece exponencialmente con la temperatura, la solubilidad disminuye también exponencialmente. Sin embargo, son los cambios en difusión los que normalmente dominan la dependencia de la permeabilidad con la temperatura. De manera que, para una pareja de gases dada, el coeficiente de difusión suele crecer más rápidamente con la temperatura para aquel gas con mayor tamaño molecular, por lo que la selectividad en movilidad, y con ella la permselectividad, decrece conforme aumenta la temperatura.

5.2 Membrana individual estirada

5.2.1 Influencia de la presión

En la Figura 4.12 se mostró la influencia de la presión en la permeabilidad de CO₂ en una membrana LLDPE sometida a una elongación del 100%, mediante estiramiento, en la dirección de extrusión.

Como ya dijimos en el secciones anteriores, la permeabilidad no presenta importantes cambios al variar la presión aplicada en casi todo el intervalo analizado, excepto a relativamente bajas presiones. En este intervalo de presiones, la dependencia del coeficiente de permeabilidad con la presión puede estar originada por las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo el estudio. Puede tratarse de un efecto de área, esto es, el área efectiva de la membrana cambia dependiendo de la presión aplicada. Una disminución de área, que nosotros no tenemos en cuenta al calcular el coeficiente de permeabilidad, daría como resultado una disminución del coeficiente de permeabilidad.

Aunque sólo se ha estudiado empleando O₂ como gas permeante, parece que la permeabilidad en membranas LLDPE estiradas no presenta la dependencia típica con la presión aplicada que se observaría en un medio poroso. No obstante, dejaremos para más adelante la discusión de este aspecto.

5.2.2 Influencia de la temperatura

La dependencia funcional del coeficiente de permeabilidad con la temperatura es de tipo Arrhenius (ver Figuras 5.3 y 5.4). Los valores de la energía de activación exhibida por el coeficiente de permeabilidad, obtenidos del ajuste de los resultados de las dos series de medidas a la ecuación 3.34, pueden observarse en las Tablas 5.4 y 5.5.

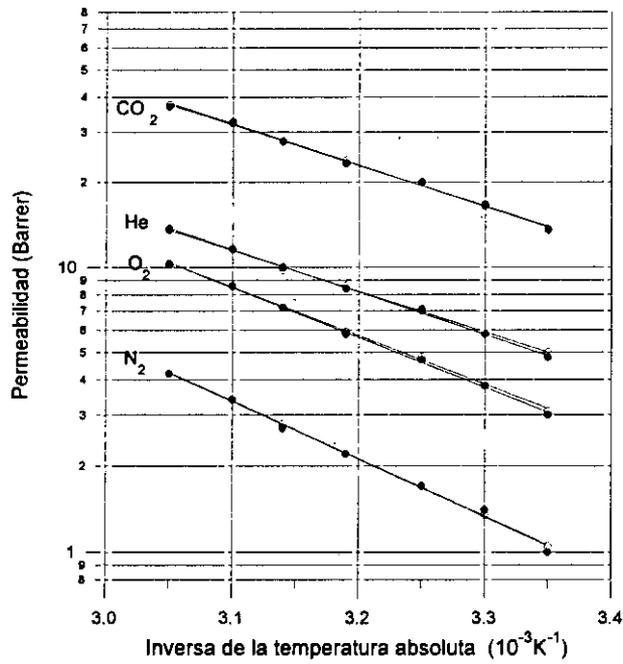


Figura 5.3. Permeabilidad en una membrana estirada longitudinalmente entre 25 y 55°C.

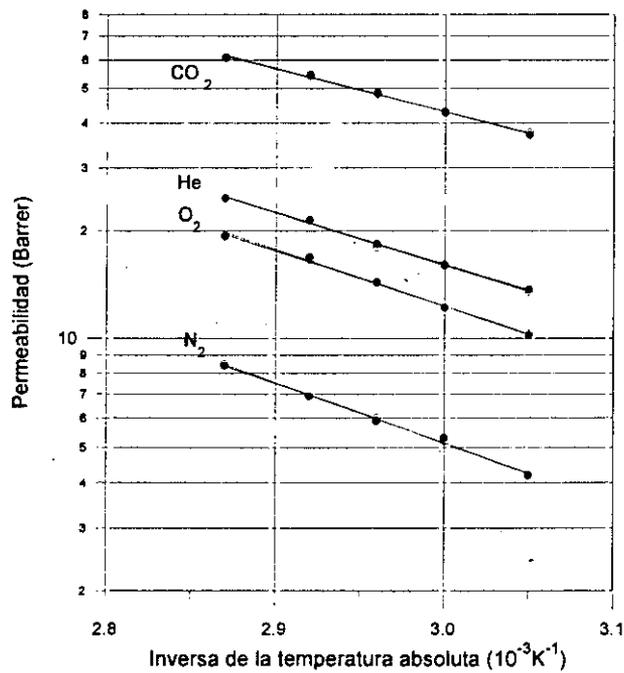


Figura 5.4. Permeabilidad en una membrana estirada longitudinalmente entre 55 y 75°C.

La temperatura a la que se observa el cambio en la energía de permeación es, aproximadamente, la misma en todos los casos y está situada entre 50 y 55°C. La energía de permeación es inferior en el intervalo de temperatura comprendido entre 55 y 75°C a la que se obtiene en el intervalo entre 25 y 55°C. Esta disminución, aunque

moderada en todos los casos, parece ser ligeramente diferente según el gas que se emplee como permeante, ya que es más apreciable para CO₂ (16%), O₂ (9%) y N₂ (17%) que para el He (1%).

Tabla 5.4. Energía de activación para la permeación en las primeras series de medidas.

Intervalo de temperatura (°C)	E_p (kJ/mol)			
	CO ₂	He	O ₂	N ₂
25–55	26,9 ± 0,5	28,2 ± 0,2	33,3 ± 0,4	38,3 ± 0,6
55–75	23,2 ± 1,0	27,8 ± 0,7	30,2 ± 1,1	31,3 ± 1,1

Tabla 5.5. Energía de activación para la permeación en las segundas series de medidas.

Intervalo de temperatura (°C)	E_p (kJ/mol)			
	CO ₂	He	O ₂	N ₂
25–55	27,5 ± 0,5	28,1 ± 0,3	32,3 ± 0,3	38,5 ± 0,6
55–75	22,4 ± 1,0	27,9 ± 0,6	29,4 ± 0,5	32,0 ± 1,0

Conviene poner de manifiesto que, a diferencia del estudio realizado con la membrana sin estirar, se observa reversibilidad en la serie inicial realizada con O₂. El sencillo tratamiento a que es sometida la membrana es suficiente para asegurar su estabilidad y la reproducibilidad de resultados. Este hecho puede parecer sorprendente puesto que en membranas en estado elastomérico no es esperable una influencia importante de la historia térmica en las cualidades de transporte de las mismas. Este efecto es más propio de membranas en estado vítreo, en donde es usual observar efectos de acondicionamiento [Ch79] [Jo87]. Sin embargo, como ya comentamos anteriormente, en polímeros semicristalinos como el LLDPE es de gran importancia controlar la historia térmica de las membranas ya que ésta puede determinar en gran

medida sus características difusivas y de permeación. El contenido amorfo/cristalino de una membrana puede verse modificado mediante distintos tratamientos térmicos consistentes en someter a la misma a elevada temperatura para después permitirle volver a la temperatura de trabajo, de forma que el transporte de gases y vapores en la membrana está fuertemente condicionado por la manera en que dichos tratamientos se han llevado a cabo.

Además, los resultados indican que la reversibilidad se consigue tras una serie completa de medidas (membrana sin estirar) o simplemente calentando a elevada temperatura (membrana estirada).

Por otra parte, los resultados que se muestran en la Figura 4.10 presentan un interés especial. La permeabilidad es la misma, dentro del error experimental, en la muestra a la que después del estiramiento se le permite relajarse que en la muestra en la que se sigue manteniendo el estiramiento. Este hecho sugiere que los fenómenos de relajación, que presumiblemente tienen lugar en la membrana a la que se permite relajarse, no son importantes desde el punto de vista del transporte gaseoso.

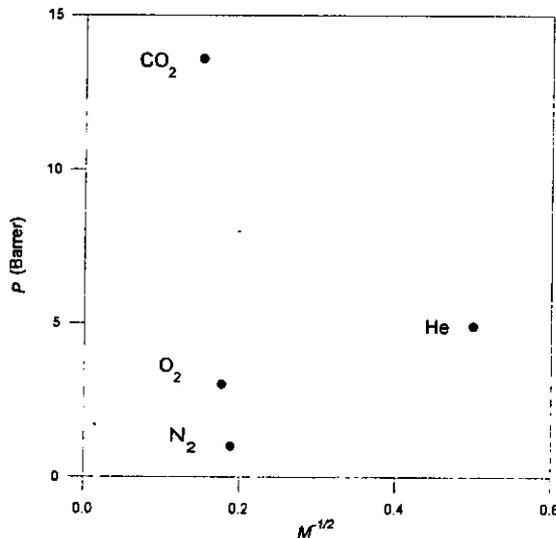


Figura 5.5. Coeficiente de permeabilidad a 25°C en función del peso molecular del gas permeante.

Los dos tipos de mecanismos para la permeación de gases en membranas son: (a) disolución-difusión [Cr68] y (b) flujo másico a través de agujeros [Ca56]. Para determinar el tipo de permeación en un sistema dado, es necesario analizar la

dependencia de la permeabilidad con la presión y con la temperatura [Ya71]. Se ha encontrado que la permeabilidad exhibe una fuerte dependencia con la temperatura, dependencia tipo Arrhenius. Los resultados obtenidos al evaluar la influencia de la presión en la permeabilidad, revelan que el coeficiente de permeabilidad es independiente de la presión aplicada. Si representamos el coeficiente de permeabilidad en función del peso molecular de la especie gaseosa empleada, ver Figura 5.5, se observa que no existe ninguna correlación entre la permeabilidad y el peso molecular del gas. Estos resultados sugieren que la permeación en membranas de LLDPE sometidas a una elongación del 100% tiene lugar mediante el mecanismo de disolución-difusión, a pesar de que las fotografías obtenidas con el microscopio de barrido revelan la existencia de agujeros en la superficie de las láminas.

5.2.3 Selectividad

La permselectividad de la membrana de LLDPE tipo A1 estirada longitudinalmente disminuye a medida que aumenta la temperatura. Esta disminución varía dependiendo de la pareja de gases seleccionada, así el poder separador CO_2/He sólo decrece un 11% a lo largo del intervalo de temperatura analizado, mientras que el factor CO_2/N_2 lo hace en un 47%. Como ya dijimos anteriormente la razón más probable de la disminución de la permselectividad se haya en la disminución de la selectividad en movilidad a medida que aumenta la temperatura.

5.3 Efecto del estiramiento

Se analizará el efecto que el estiramiento ejerce en el transporte de gases en membranas de LLDPE, para ello se compararán los resultados en membranas estiradas y sin estirar mostrados en secciones anteriores.

En la Figura 5.6 se puede observar de forma comparada la permeabilidad en membranas estiradas y sin estirar. En esta figura se representan, en la forma habitual de

Arrhenius, los valores del coeficiente de permeabilidad obtenidos en las segundas series de medidas experimentales realizadas en cada caso (combinando las Figuras 4.5 y 4.15).

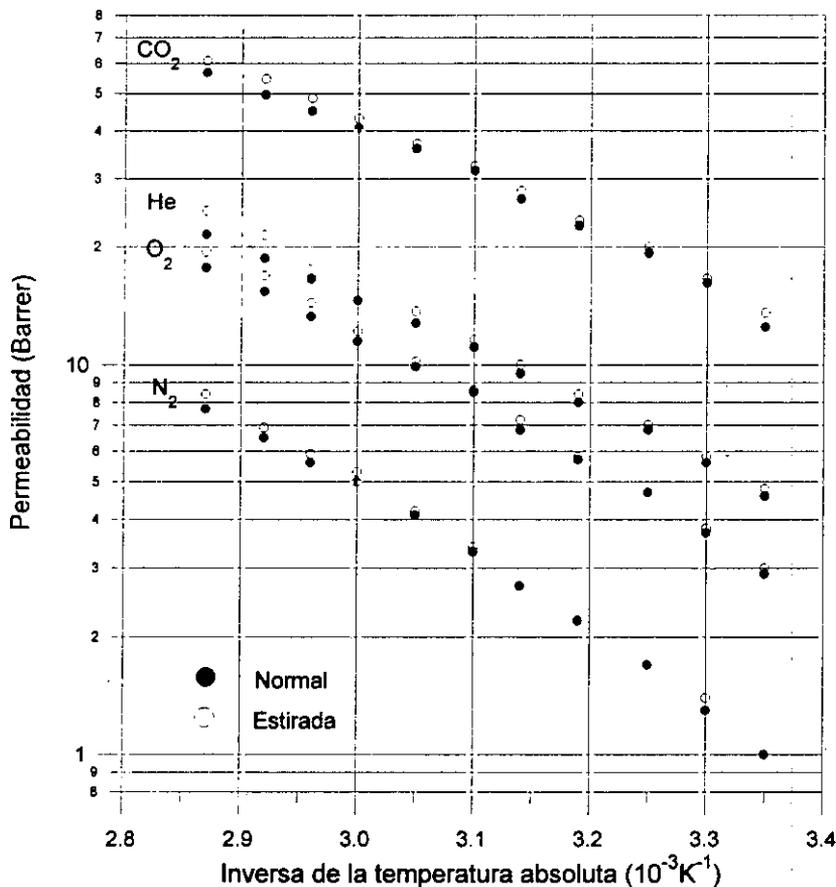


Figura 5.6. Efecto del estiramiento longitudinal en la permeabilidad.

Se encuentra que la permeabilidad en la membrana estirada es prácticamente la misma que en la membrana sin estirar, no superando la diferencia entre ambas el 13%, en todo el intervalo de temperatura estudiado. Este resultado contrasta con los que se encuentran en otros materiales; ya que en membranas densas de polipropileno sometidas a diferente grado de extensión, se ha observado que el mecanismo de transporte pasa de ser disolución-difusión a poseer las características propias del transporte a través de un medio poroso. Se han encontrado evidencias experimentales que prueban la existencia de microhuecos creados en el proceso de estiramiento, a pesar de ser membranas muy elásticas, a través de los cuales se difunden las moléculas de gas [Sh79]. De la misma manera, un análisis de la difusión de tolueno en distintos tipos de poliuretano sometidos a elongación por estiramiento, ha mostrado un importante aumento del coeficiente de

difusión con respecto al polímero sin estirar. Se ha comprobado, mediante difracción de rayos X, que este aumento es producido por cambios estructurales que tienen lugar como consecuencia del estiramiento [Sr93][De85][Ya89].

Las energías de permeación son prácticamente las mismas en las dos membranas dentro del error experimental, y es únicamente en el intervalo de temperaturas comprendido entre 55 y 75°C donde parece que el estiramiento provoca un ligero aumento en la energía de activación, no superando en ningún caso el 15%. La similitud entre las energías de activación exhibidas por la permeabilidad, y los valores de ésta, en membranas sin estirar y estiradas sugiere que el proceso de permeación no sufre importantes modificaciones en el proceso de elongación.

De la misma manera, la permselectividad no se modifica al someter a la membrana a estiramiento. El factor de separación α para cada pareja de gases es prácticamente el mismo en la membrana estirada y en la membrana sin estirar. Asimismo, la disminución del factor de separación conforme aumenta la temperatura sigue el mismo ritmo en ambas membranas.

Por otra parte, tanto en membranas estiradas como en membranas sin estirar, la influencia en la permeabilidad de la presión aplicada es nula en la mayor parte del rango atmosférico y subatmosférico, encontrándose pequeños cambios en el límite de bajas presiones.

En definitiva de las tres variables analizadas (presión, temperatura y elongación) la temperatura es la que mayor influencia tiene en el fenómeno de transporte. Se ha observado que el efecto de la presión aplicada es apenas apreciable, la permeabilidad de la membrana es prácticamente independiente de la diferencia de presiones aplicada en el rango atmosférico y subatmosférico. La elongación a que es sometida la membrana tampoco modifica de forma importante las características difusivas de la misma. Todo parece indicar que debido a la gran elasticidad de las membranas, una elongación del 100% de las mismas no altera en gran medida los valores del coeficiente de permeabilidad, ni de las energías de permeación ni de la permselectividad. Esta conducta sugiere que la membrana se estira de forma elástica, no produciéndose

deformaciones permanentes debido, posiblemente, a que la deformación se concentra elásticamente en las regiones amorfas, o que, debido a las condiciones de procesamiento, las cadenas poliméricas pueden deslizarse fácilmente unas sobre otras, almacenando la deformación. La temperatura se nos manifiesta como la variable principal a tener en cuenta. La permeabilidad cambia fuertemente a medida que variamos la temperatura. Así mismo, el factor de separación disminuye conforme aumentamos la temperatura. También se ha observado una mejora de las características permisivas de la membrana que era previamente sometida a un tratamiento a elevada temperatura, con respecto a sus propiedades originales.

5.4 Muestras compuestas por varias membranas

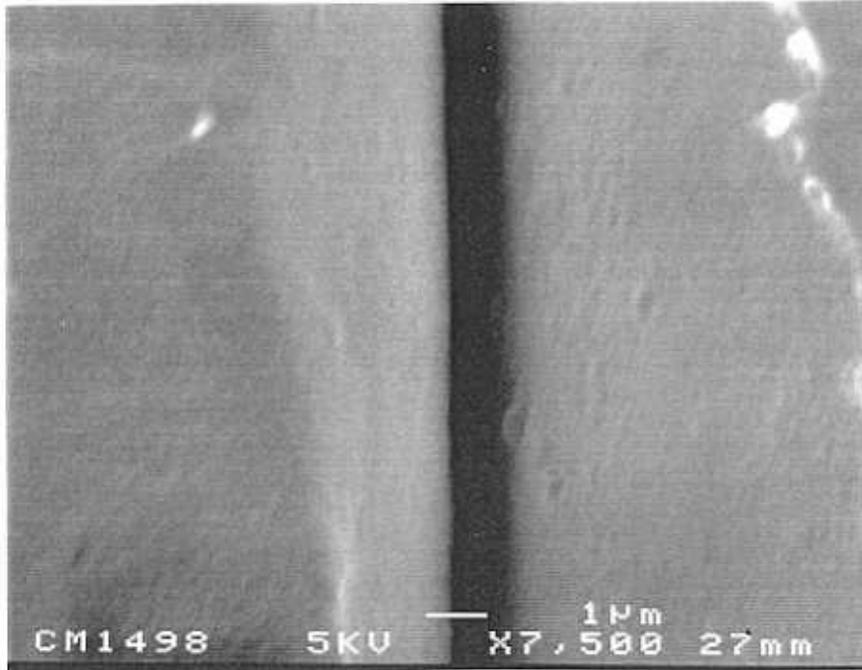
5.4.1 Efecto del apilamiento en el transporte

En esta sección se analizará el efecto del apilamiento de membranas de LLDPE en el transporte gaseoso a través de ellas. Los resultados obtenidos en los experimentos de permeación llevados a cabo en muestras con diferente número de membranas se mostraron en la sección 4.4.5, allí se recogieron los valores de permeabilidad y de difusión calculados a distintas temperaturas empleando como permeante CO₂. Ahora nos proponemos extraer información acerca del transporte en múltiples láminas, con este fin se ha subdividido esta discusión en dos partes: en una de ellas se analizarán los valores obtenidos en el estado estacionario, esto es, el coeficiente de permeabilidad; y en otra se abordarán los resultados obtenidos en el estado transitorio, es decir, los valores del coeficiente de difusión experimental.

La permeabilidad en las muestras compuestas por varias láminas es prácticamente independiente del número de láminas empleadas. Los valores de permeabilidad calculados en una sola lámina son ligeramente inferiores al resto. Aunque la disposición de las membranas se haga en todo los casos de la forma más compacta posible, siempre queda un espacio entre cada par de láminas. El espesor de este espacio remanente es notablemente inferior al espesor total de la muestra en cada caso, no superando nunca el 5%. No obstante, es probable que la existencia de este espacio entre las muestras formadas por varias láminas sea la razón del ligero incremento de la permeabilidad en dichas muestras.

Sin embargo, se observa que esta diferencia se hace mayor a medida que aumenta la temperatura. Este hecho puede atribuirse a que en la muestra formada por una sola lámina, el flujo gaseoso a través de la membrana a alta temperatura es tan elevado que la aproximación que suele hacerse al admitir $p_{alta} \gg p_{baja}$, no se cumple de forma rigurosa, produciéndose, por lo tanto, una disminución apreciable del gradiente de presiones en el transcurso del experimento. Esto hace que el flujo decaiga rápidamente, no manteniéndose las condiciones de estado estacionario durante un intervalo de tiempo

suficientemente largo y, por consiguiente, la pendiente medida de las curvas $p_{haja}(t)$ es ligeramente inferior a su valor verdadero. Este efecto es tanto más significativo cuanto mayor es el flujo, por lo que sólo se presenta de forma significativa a las más altas temperaturas experimentales.



Fotografía 5.1. Corte transversal de una muestra múltiple.

Si deseáramos estimar los valores del coeficiente de permeabilidad en una sola lámina a partir de los calculados en las muestras múltiples no tendríamos más que hacer uso de la expresión 3.41, la cual para el caso particular en el que todas las láminas sean iguales, se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{L}{P} = n \frac{x_i}{P_i} \quad 5.1$$

En nuestro caso, la expresión 3.39 no es correcta de forma rigurosa, debido a la existencia del espacio entre cada par de láminas. Como ya dijimos más arriba, la diferencia entre L y nx_i no supera en ningún caso el 5%. Teniéndolo en cuenta, los valores de permeabilidad estimados P_i serían un 5% en media inferiores a los calculados en muestras múltiples. En consecuencia, los valores estimados para la permeabilidad en

una sola lámina se asemejarían a los calculados. Este hecho puede comprobarse al observar la Figura 5.7, donde se representan los valores de P medidos junto con los estimados.

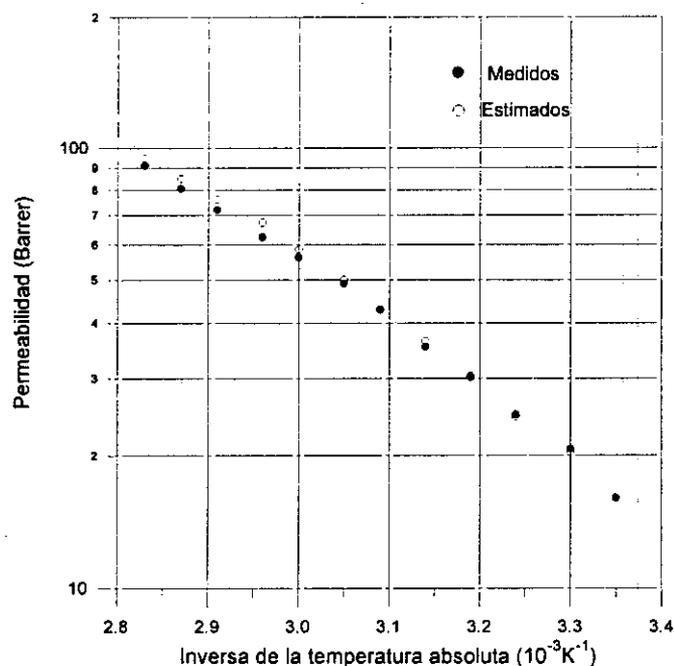


Figura 5.7. Valores medidos y estimados del coeficiente de permeabilidad en una membrana de PEBDL.

En todos los casos, la dependencia de la permeabilidad con la temperatura es de tipo Arrhenius. Como en casos precedentes, se observa un cambio en la energía de activación de permeación en $55^{\circ}C$, aproximadamente, que divide el intervalo de temperatura estudiado en dos regiones. Dichos valores de energía se encuentran recogidos en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Energía de permeación en muestras compuestas por diferente número de membranas.

Intervalo de temperatura ($^{\circ}C$)	E_p (kJ/mol)				
	1 Lámina	2 Láminas	4 Láminas	8 Láminas	12 Láminas
25–55	$30,2 \pm 0,3$	$31,0 \pm 0,5$	$31,4 \pm 0,3$	$30,4 \pm 0,2$	$31,0 \pm 0,4$
55–85	$24,1 \pm 0,4$	$19,8 \pm 0,3$	$21,4 \pm 0,6$	$22,3 \pm 0,3$	$22,6 \pm 0,3$

Se observa que la energía puesta en juego en el proceso de permeación no se ve modificada de forma importante al variar el número de láminas colocadas en la muestra.

En definitiva, podemos concluir que el apilamiento de membranas no afecta de forma importante a la permeabilidad. Se observa que el espacio residual entre láminas eleva ligeramente los valores del coeficiente de permeabilidad, pero no modifica las energías de permeación.

Si la permeabilidad se mantiene prácticamente constante a medida que aumenta el número de láminas en la muestra, el aumento observado de la difusividad en la muestra debe venir acompañado de una disminución de la solubilidad en la misma. En primera instancia, el cociente entre P y D difiere del coeficiente de solubilidad, S , que se obtendría en una lámina individual en un experimento de sorción. Esto es debido a que, por analogía con una lámina individual, para una muestra múltiple se puede escribir $P = D S'$, siendo S' un coeficiente de solubilidad obtenido de la media ponderada de los coeficientes de solubilidad de cada una de las láminas componentes [Ba63]. En general, S y S' no tienen porqué coincidir. Sin embargo, en el caso de una muestra múltiple formada por membranas del mismo tipo, estos dos coeficientes serían iguales. En consecuencia, si tomamos P/D como el coeficiente de solubilidad en la muestra, los resultados sugieren que la solubilidad en la muestra disminuye conforme aumenta el número de láminas. Este hecho nos parece improbable.

Dado que no podemos obtener información acerca del aumento de la difusividad a medida que aumenta el número de láminas examinando la solubilidad, analicemos detenidamente los valores medidos del time-lag. A partir de estos valores podemos estimar los valores que se obtendrían en el caso de que la muestra sólo contuviera una lámina sin más que emplear la expresión 3.46. En la Tabla 5.7 se muestran agrupados los valores medidos en las distintas muestras múltiples y en la Tabla 5.8 los valores estimados para el time-lag en una sola lámina.

Tabla 5.7. Valores medidos del time-lag en las distintas muestras múltiples estudiadas.

Temperatura (°C)	Time-lag (s)			
	2 Láminas	4 Láminas	8 Láminas	12 Láminas
25	15,2	52,7	112	298
30	11,0	38,7	90,9	245
35	9,2	29,6	69,1	183
40	7,5	21,9	54,3	144
45	6,1	16,4	42,9	111
50	5,0	13,3	34,8	90,0
55	4,1	10,4	28,7	72,0
60	3,6	8,5	23,9	61,2
65	2,8	7,4	21,0	53,2
70	2,3	6,0	18,0	45,3
75	1,9	5,4	15,6	36,0
80	1,5	4,3	13,8	31,4
85	1,3	3,7	12,2	26,6

Lamentablemente no poseemos valores del time-lag medidos en una sola lámina para poder comparar, de forma rigurosa, con los valores estimados. No obstante, a las más bajas temperaturas experimentales (entre 25 y 35°C) se midieron en una sola lámina valores del time-lag del orden de un segundo. Si comparamos este valor con los estimados, no se encuentra concordancia entre ellos. Los time-lags medidos son siempre inferiores a los estimados y es, únicamente, en el caso de la muestra con dos láminas donde las diferencias se reducen.

Tabla 5.8. Valores estimados para el time-lag en una lámina individual a partir de los valores medidos en las distintas muestras múltiples.

Temperatura (°C)	Time-lag (s)			
	2 Láminas	4 Láminas	8 Láminas	12 Láminas
25	3,8	11,0	23,5	66
30	2,8	7,7	19,1	54
35	2,3	5,9	14,5	40
40	1,9	4,4	11,4	32
45	1,5	3,3	9,0	24
50	1,3	2,7	7,3	20
55	1,0	2,1	6,0	16
60	0,9	1,7	5,0	13
65	0,7	1,5	4,4	12
70	0,57	1,2	3,8	10
75	0,47	1,1	3,3	7,9
80	0,38	0,86	2,9	6,9
85	0,32	0,74	2,6	5,9

Otra observación que puede hacerse tras analizar los resultados expuestos en la Tabla 5.8 es que los valores estimados para el time-lag a partir de muestras con diferente número de láminas no coinciden, es más, se advierte una tendencia a aumentar a medida que crece el número de láminas en la muestra. Este comportamiento contrasta con el que se muestra en el estudio realizado por Barrie et al. con muestras formadas con dos y tres láminas de caucho natural y caucho con silicona; en dicho estudio se encontró un acuerdo satisfactorio entre la teoría y los experimentos. La diferencia entre los valores teóricos y los valores medidos del time-lag estuvo entre el 5% y el 10% para muestras con dos y tres láminas, respectivamente.

Una posible explicación a la aparente falta de acuerdo entre los resultados obtenidos en el presente trabajo pasa por analizar cuidadosamente el trabajo de Barrie et al. En dicho trabajo se asegura que no existe evidencia experimental de “gaps” entre las láminas. Como resultado de esto el mecanismo de transporte en las muestras será una sucesión de disolución + difusión + evaporación del gas en cada una de las láminas. A medida que el gas abandona una lámina se disuelve inmediatamente en la lámina siguiente. En nuestro caso, aún apilando las láminas de la forma más compacta posible, siempre observamos un reducido espacio entre cada par de láminas. De forma que, muy probablemente, el gas al abandonar cada lámina se autodifunde hasta alcanzar la lámina siguiente donde vuelve a disolverse. Este proceso de autodifusión en el espacio residual entre láminas puede ser la causa de la falta de acuerdo encontrada en los resultados.

Por otra parte, las propiedades difusivas y geométricas de las láminas empleadas por Barrie en su estudio eran tales que los time-lags medidos fueron de varios minutos e incluso horas. En el caso de las láminas de LLDPE se han medido time-lags mucho menores, del orden del segundo. Todo apunta a que, aun cuando no sepamos con certeza la verdadera naturaleza de lo que tiene lugar entre láminas, este proceso entre láminas ha de perturbar de forma más importante la difusión en PE (con un tiempo característico de unos pocos segundos) que la difusión en NR o SR (proceso que requiere varias decenas de minutos).

Como se ha visto, el espacio entre láminas parece influir de forma notable en el tiempo que necesita el sistema para alcanzar las condiciones de estado estacionario en muestras formadas por láminas de LLDPE. Un resultado sorprendente se obtiene si dividimos los valores de time-lag medidos en 4, 8 y 12 láminas entre los que se miden en 2 láminas. El cociente entre el time-lag medido en cuatro láminas y el de dos láminas es de 3, aproximadamente. El obtenido al dividir los valores de ocho y dos láminas es de 7-8 y el que se obtiene para la muestra de doce láminas es de 19, aproximadamente. Por otro lado, si nos fijamos en el número de superficies membrana-membrana en contacto en cada una de las muestras, vemos que es siempre una unidad menor que el número total de láminas. De forma que, el proceso entre superficies adyacentes de láminas tiene lugar una sola vez en la muestra con dos membranas, en la muestra con cuatro

membranas ocurre tres veces y así sucesivamente. Se observa, en consecuencia, que el cociente entre los time-lags coincide, aproximadamente, con el número de superficies membrana-membrana en contacto, excepto en la muestra con doce láminas. Este hecho nos lleva a pensar que el time-lag medido en las muestras con varias láminas da cuenta fundamentalmente del proceso que está ocurriendo entre las superficies membrana-membrana.

Tabla 5.9. Cociente entre los valores del time-lag medidos en las diferentes muestras múltiples.

Temperatura (°C)	θ_{4L}/θ_{2L}	θ_{8L}/θ_{2L}	θ_{12L}/θ_{2L}
25	4	7	20
30	4	8	22
35	3	8	20
40	3	7	19
45	3	7	18
50	3	7	18
55	3	7	18
60	2	7	17
65	3	8	19
70	3	8	20
75	3	8	19
80	3	9	21
85	3	9	20

La posible autodifusión del gas entre láminas es un proceso mucho más rápido que su difusión en el interior de las mismas. El coeficiente de autodifusión de CO₂ a 25°C es del orden de 10⁻¹ cm²/s [Li93], varios órdenes de magnitud superior al coeficiente de difusión en un polietileno lineal convencional, 10⁻⁷ cm²/s,

aproximadamente. De la misma manera, en elastómeros como el LLDPE a la temperatura de trabajo, el equilibrio entre el gas en contacto con la membrana y el gas disuelto justo en la superficie de la misma se alcanza en tiempos mucho más cortos que los del proceso de difusión; por lo que el equilibrio de disolución entre las superficies membrana-membrana ha de ser un proceso prácticamente instantáneo. En definitiva, el proceso entre láminas no tendría que modificar el tiempo que el sistema necesita para alcanzar el estado estacionario, porque su tiempo característico es mucho menor que el de los procesos que tiene lugar en las láminas. Sin embargo, se comprueba experimentalmente que esto no es así, ya que el tiempo que necesitan los sistemas estudiados para alcanzar las condiciones de estado estacionario crece a medida que aumenta el número de láminas en la muestra. Y esto es debido, presumiblemente, al proceso que tiene lugar entre las superficies en contacto de las láminas.

Haciendo uso de la expresión 3.33 podemos calcular las energías de activación para la difusión en cada una de las muestras estudiadas. Por analogía con la permeación se calculará la energía de difusión de forma separada en dos regiones: la primera comprendida entre 25 y 55°C y la segunda entre 55 y 85°C. Los resultados se muestran en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Energía de activación exhibida por el coeficiente de difusión de CO₂ en las distintas muestras múltiples analizadas.

Intervalo de temperatura (°C)	E_D (kJ/mol)			
	2 Láminas	4 Láminas	8 Láminas	12 Láminas
25–55	35,4 ± 1,0	43,8 ± 0,9	39,6 ± 0,6	37,9 ± 0,5
55–85	36,1 ± 1,2	32,8 ± 1,3	33,4 ± 0,8	26,7 ± 0,4

En general, se observa que la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura es de tipo Arrhenius. Además, no se encuentran diferencias significativas, no superan el 25%, entre los valores de las energías calculados en las distintas muestras. De la misma manera, y salvo en la muestra con dos láminas, se advierte un cambio de pendiente en las gráficas $\ln D$ vs T^{-1} entre 50 y 55°C. Estas semejanzas halladas en los resultados con distinto número de láminas nos induce a pensar que el proceso que ocurre

cuando el gas abandona una lámina y se disuelve en la siguiente apenas contribuye a la energía puesta en juego en la difusión. Por lo tanto, parece acertado asociar las energías calculadas al proceso de difusión que tiene lugar en el interior de las láminas. Tomado el mejor valor de los hallados, obtenemos para la energía de difusión en la primera región un valor de 39,2 kJ/mol y en la segunda 32,2 kJ/mol. Conviene decir que estos valores han de ser considerados con cierta reserva, dada la manera en la que han sido conseguidos. A pesar de ello, si consideramos los valores de energía de activación, tanto de permeación como de difusión, tabulados para un polietileno de baja densidad sin octeno a 25°C, se observa que las diferencias no son importantes [Mi61].

Tabla 5.11. Energía de activación de los procesos de difusión y de permeación de CO₂ en LDPE, $\rho = 0,914 \text{ g/cm}^3$, y en LLDPE.

E_D (kJ/mol)		E_P (kJ/mol)	
LDPE	LLDPE	LDPE	LLDPE
38,5	39,2	38,9	30,2

Se encuentra que la adición de octeno a la cadena de polietileno, así como las condiciones de procesamiento de las membranas apenas modifican la energía de difusión, sin embargo, hacen disminuir la energía de permeación en un 20%, aproximadamente. Esta disminución es debida al cambio de la entalpía de disolución, que en el caso de membranas de LLDPE alcanza un valor de $-9,0 \text{ kJ/mol}$.

5.4.2 Influencia de la presión

En todos los sistemas estudiados, se ha encontrado que el coeficiente de difusión no presenta cambios significativos al variar la presión aplicada. Esta conducta es, como se señaló en la sección 3.2, característica del proceso de difusión de gases en polímeros elastoméricos como el LLDPE.

La permeabilidad en las muestras estudiadas exhibe un comportamiento diferente al que presenta la difusividad. Así, en la mayor parte del rango de presiones

analizado, el coeficiente de permeabilidad permanece independiente de la presión. Por el contrario, en el límite de bajas presiones, la permeabilidad cambia conforme lo hace la presión. Se advierte que este comportamiento varía de unas muestras a otras, ya que, por ejemplo, se encuentra en la muestra tipo A7, pero no se observa en la tipo A14 (Figuras 4.19 y 4.21). Además, para un determinado tipo de muestra, el efecto de la presión en la permeabilidad depende del gas utilizado (ver, por ejemplo, los resultados presentados en la Figura 4.17). Se ha encontrado también que la magnitud del efecto de la presión parece no depender de la temperatura, puesto que en los resultados obtenidos con la muestra tipo A7, representados en la Figura 4.19, el cambio en permeabilidad observado en las tres isotermas, a lo largo de la región de bajas presiones, es aproximadamente el mismo, en torno al 15%.

Si el mecanismo de permeación en membranas de LLDPE es del tipo disolución-difusión, el cambio que exhibe la permeabilidad tiene que estar originado, dado que la difusión no se ve afectada por los cambios de presión, por un aumento de la solubilidad al disminuir la presión. Sin embargo, esta conclusión no nos parece acertada, ya que estaría en contradicción con el comportamiento que predice la ley de Henry, cuya validez en el intervalo de presión y en los sistemas estudiados parece asegurada.

El hecho de que sólo el coeficiente de permeabilidad es sensible a los cambios de presión, en el límite de bajas presiones, sugiere que dicho efecto puede deberse a factores experimentales, en lugar de ser algo propio del proceso de transporte en las muestras. Un posible abombamiento de la membrana al aplicar una presión sobre ella, como ya se mencionó en secciones anteriores, ocasionaría un aumento del área efectiva, produciendo un aparente aumento del coeficiente de permeabilidad.

En cualquier caso, la aleatoriedad del efecto de la presión en la permeabilidad en el límite de bajas presiones, no permite conocer con seguridad su verdadero origen.

5.4.3 Influencia de la temperatura

Si los valores de permeabilidad y difusión de He en la muestra formada por cuatro membranas tipo A14, representados en las Figuras 4.25 y 4.26, se ajustan a las expresiones 3.34 y 3.33, respectivamente, pueden ser calculadas las energías de activación. Haciendo esto con los valores obtenidos en la primera serie de medidas, se observa que, tanto $\ln P$ como $\ln D$, varían linealmente con la inversa de la temperatura absoluta, diferenciándose, como en casos anteriores, dos regiones: una entre 25 y 55°C y otra entre ésta última temperatura y 85°C. Este hecho queda reflejado gráficamente en las Figuras 5.8 a 5.11. Las energías de activación se recogen en la Tabla 5.12. Resulta sorprendente el elevado valor de la energía de activación exhibido por el coeficiente de difusión en el intervalo de temperaturas comprendido entre 55–85°C, comparado con el que se obtiene para la permeabilidad en el mismo intervalo de temperatura. Esta conducta sugiere que la difusión de gas en la muestra puede no ser un proceso activado simple, posiblemente como consecuencia de los procesos que es están desarrollando en ese intervalo de temperatura. Como ya se puso de manifiesto en el análisis termomecánico y en el estudio de calorimetría diferencial, estos procesos pueden atribuirse a una transición α o a la fusión de los microcristales más imperfectos [Co95]. Sea cual fuere la verdadera naturaleza de estos procesos, puesto que la difusión depende no sólo del tamaño de la molécula de gas sino también de la estructura del polímero, la difusividad en la membrana ha de verse afectada. Efectos similares al que se muestra aquí se pueden encontrar en algunos trabajos anteriores [Am64] [Co79].

Tabla 5.12. Energías de activación para la permeación y la difusión de He en una muestra múltiple.

Intervalo de temperatura (°C)	E_P (kJ/mol)	E_D (kJ/mol)
25–55	$30,8 \pm 0,8$	$47,3 \pm 1,2$
55–85	$32,2 \pm 0,9$	$70,1 \pm 1,4$

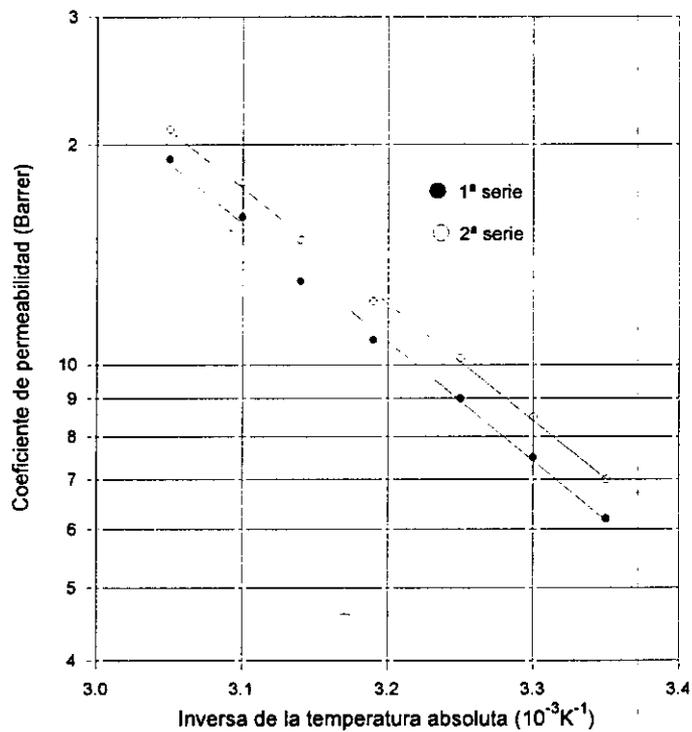


Figura 5.8. Dependencia funcional tipo Arrhenius del coeficiente de permeabilidad de He con la temperatura entre 25 y 55°C.

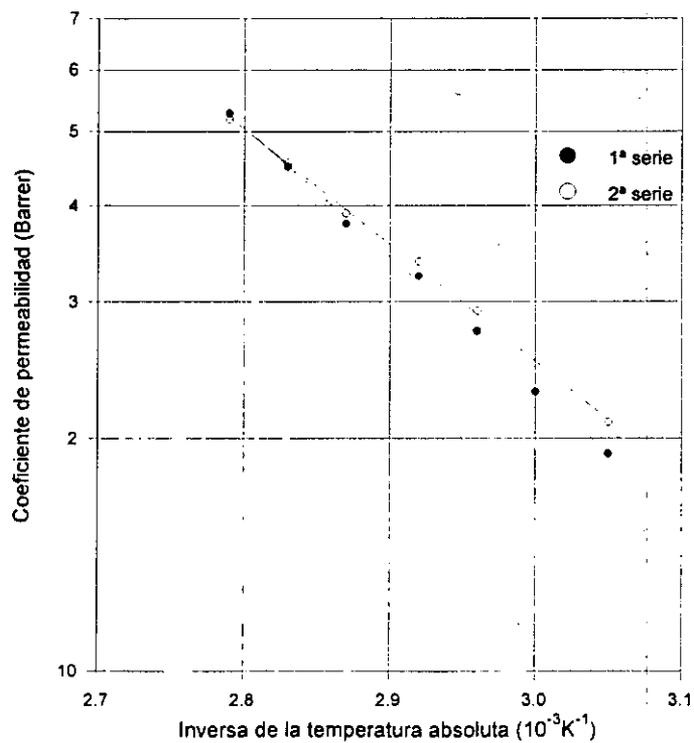


Figura 5.9. Dependencia funcional tipo Arrhenius del coeficiente de permeabilidad de He con la temperatura entre 55 y 85°C.

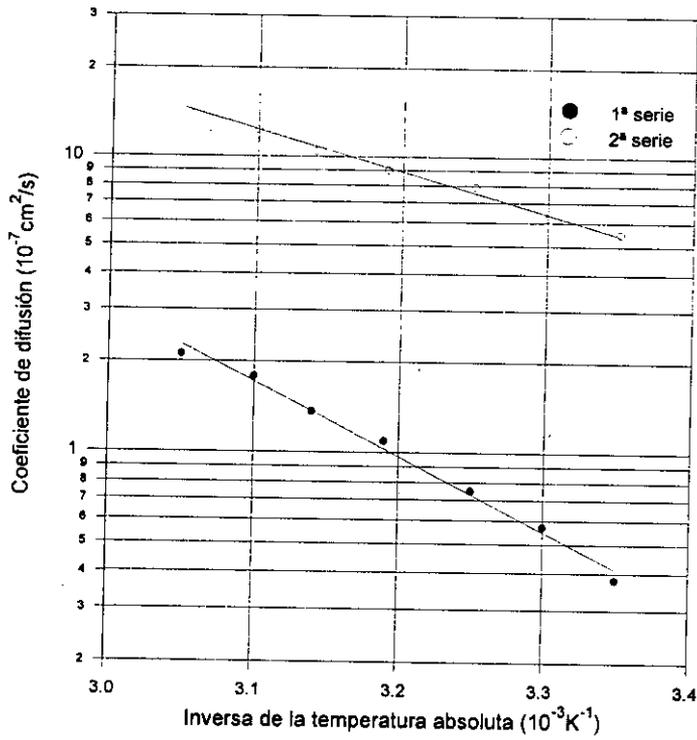


Figura 5.10. Dependencia funcional tipo Arrhenius del coeficiente de difusión de He con la temperatura entre 25 y 55°C.

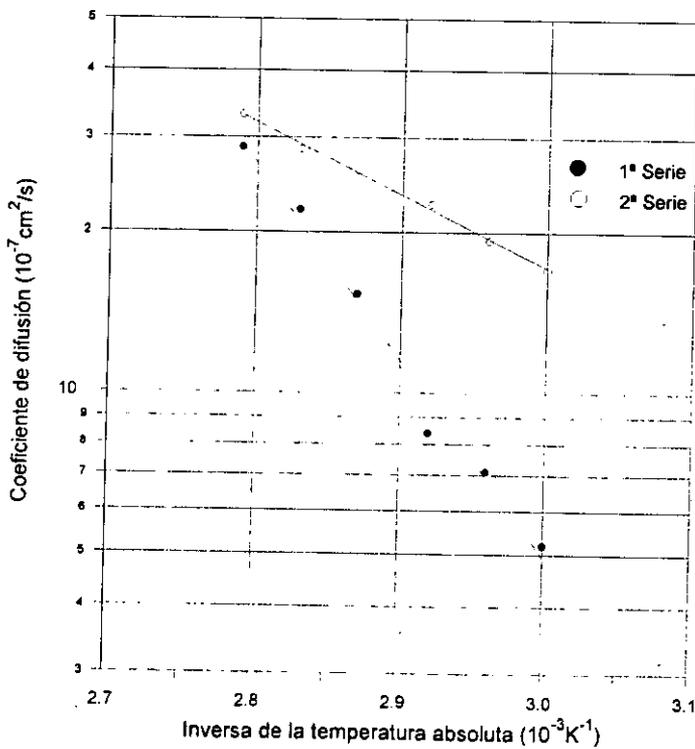


Figura 5.11. Dependencia funcional tipo Arrhenius del coeficiente de difusión de He con la temperatura entre 55 y 85°C.

Es bien conocido que la difusión en polímeros semicristalinos se ve reducida, en diferente extensión, por la presencia de la fase cristalina. Una sencilla forma de entender este hecho consiste en imaginar la difusión de cada molécula de gas en el polímero como una sucesión de saltos activados, cada uno de los cuales implica el movimiento cooperativo de un número variable de segmentos poliméricos. Teniendo en cuenta el modelo de las “dos fases” de Michaels, Parker y Bixler para polímeros semicristalinos, el cual visualiza el material como un sistema compuesto de una fase impermeable (microcristales) dispersa aleatoriamente en una fase amorfa conductora, los microcristales actuarían como barreras a la difusión haciendo que la movilidad de los segmentos se vea reducida por el efecto del entrecruzamiento (“cross-linking”) de los microcristales advirtiéndose, en consecuencia, una reducción de la difusión [Mi61] [Mi64].

Michaels et al. [Mi61] introdujeron dos factores para tener en cuenta la reducción de la difusividad observada, en distintas muestras de polietileno a medida que aumentaba la proporción de material cristalino en ellas. De forma que, si el coeficiente de difusión en una membrana de polietileno completamente amorfo es D^* y en una semicristalina es D , la relación existente entre ellos es:

$$D = \frac{D^*}{\tau\beta} \quad 5.2$$

donde τ es el factor de impedancia geométrica y está relacionado con la tortuosidad de la trayectoria de la molécula de gas para evitar los microcristales, mientras que β es el factor de inmovilización de cadena que tiene en cuenta la reducción de la movilidad de los segmentos en la región amorfa, debida a la proximidad de los cristales o a otros factores obstrusivos. Con objeto de emplear el modelo de Michaels et al. admitiremos que el copolímero etileno-1-octeno es morfológicamente similar al polietileno. En trabajos anteriores con polietileno se han empleado valores de $\rho_c = 0,9990 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_a = 0,8540 \text{ g/cm}^3$ a 23°C para las densidades de los materiales cristalino y amorfo, respectivamente. Teniendo en cuenta que la fracción de volumen amorfo α puede ser definida como:

$$\alpha = \frac{\rho_c - \rho_s}{\rho_c - \rho_a} \quad 5.3$$

donde ρ_s es la densidad de la muestra. El valor de α para el copolímero puede ser estimado empleando los valores del polietileno, obteniéndose un valor de $\alpha = 0,57$. Al comparar este valor con el que se obtiene mediante técnicas espectroscópicas, encontramos un buen acuerdo, reforzando la suposición que hicimos al admitir que la presencia de una pequeña cantidad de octeno no altera significativamente las densidades del polímero amorfo o cristalino respecto de las del homopolímero puro.

Al filo de lo expuesto más arriba, el aparentemente elevado valor de D en el intervalo 55–85°C puede estar causado principalmente por complicados cambios de la movilidad con la temperatura, los cuales vienen recogidos por el parámetro β . El sustancial aumento del coeficiente de difusión en la segunda región, con respecto a la primera, sugiere que el proceso que está teniendo lugar aumentaría el volumen libre accesible al polímero [Co95]. Al comparar estos resultados con los que proporciona el estudio termomecánico, encontramos que el intervalo de temperatura en el que el coeficiente de difusión exhibe un cambio brusco coincide con el intervalo de temperatura en el que se observa la absorción correspondiente a la transición α en el mismo tipo de muestra. Esta concordancia nos sugiere que los resultados del transporte no son más que el reflejo de los cambios estructurales que está experimentando el polímero en ese rango de temperatura.

Tras analizar los resultados obtenidos en la segunda serie de medidas cabe hacer dos observaciones. El transporte en la membrana se ha visto favorecido dado que el He se difunde ahora mucho más rápido que en la membrana original. Los resultados reflejan también un aumento de la permeabilidad, pero de menor cuantía. Esto parece indicar que los cambios estructurales ocurridos en el polímero en el transcurso de la primera serie de medidas permanecen y que, como resultado de ellos, se han favorecido notablemente las características difusivas de la muestra.

Por otra parte, las energías de activación calculadas en esta segunda serie (Tabla 5.13) siguen dividiendo el intervalo de temperaturas estudiado en dos regiones diferenciadas (ver Figuras 5.8 a 5.11). La energía de activación exhibida por la permeabilidad es ligeramente menor en el intervalo 55–85°C que en el 25–55°C. En el caso de la difusión, debido a la dispersión que presentan los resultados, es difícil encontrar una tendencia en el cambio de la energía de activación.

Tabla 5.13. Energías de activación exhibidas por los coeficientes de permeabilidad y de difusión de He en LLDPE en los distintos ciclos de medida.

Ciclo	Intervalo de temperatura (°C)	Energía de activación (kJ/mol)	
		E_P	E_D
Segundo	25–55	30,2 ± 0,7	27,4 ± 0,8
	55–85	28,5 ± 0,9	25,8 ± 0,7
Tercero	25–55	30,3 ± 1,1	24,0 ± 1,3
	55–85	28,2 ± 0,7	33,9 ± 1,2
Cuarto	25–55	31,0 ± 0,6	30,5 ± 1,0
	55–85	27,4 ± 0,9	20,1 ± 1,1

En trabajos anteriores acerca del efecto de la morfología del polímero en el transporte, se encontró que el coeficiente de difusión en polietileno siempre disminuía conforme aumentaba el nivel de cristalinidad. Y además, dicho nivel de cristalinidad podía ser alterado por los distintos tratamientos térmicos a que era sometido el material. Sin embargo, las energías de activación aparecían como independientes tanto de la cristalinidad como de la historia térmica del polietileno. Este hecho indicaba que el aumento observado en la difusión era debido principalmente a la reducción de la impedancia ejercida por los microcristales [Mi64] [St72].

En el presente trabajo, también se comprueba experimentalmente que el proceso de difusión en membranas obtenidas por coextrusión del polímero octeno-1-etileno está notablemente influido por la historia térmica del material. Se observa no sólo un aumento del coeficiente de difusión, sino también una disminución de la energía de activación exhibida por la difusión. A diferencia de lo encontrado en otros tipos de polietileno, el cambio en la energía de activación posiblemente es atribuible tanto a una disminución de la impedancia, como a una reducción de las restricciones impuestas por la presencia de los cristales a la movilidad de los segmentos poliméricos. Por otro lado, el descenso advertido en la energía de difusión también puede ser interpretado en términos de disminución de las fuerzas cohesivas existentes en el polímero.

En las dos siguientes series de medidas, tanto los valores del coeficiente de permeabilidad como los del de difusión son muy similares a los calculados en la segunda serie. Como resultado de esto, también encontramos una buena reproducibilidad en los valores de las energías de activación (Tabla 5.13). Este comportamiento sugiere que los cambios estructurales producidos en el polímero cuando la membrana es calentada por primera vez se mantienen y no se observa una recuperación de las características difusivas originales. A consecuencia de estos cambios, tanto la permeabilidad como la difusividad se han visto favorecidas, notándose además una disminución de las energías de activación exhibidas por el proceso de transporte en la membrana.

La dependencia de la permeabilidad y de la difusión de gases con la temperatura en las distintas membranas de LLDPE analizadas está descrita por las relaciones de tipo Arrhenius. Las energías de activación exhibidas por P y por D se recogen en las Tablas 5.14 a 5.16. Se observan, como en casos anteriores, dos zonas con dependencia energética diferenciada. Para mostrarlo gráficamente hemos elegido los resultados en la muestra tipo A1 y se han construido las Figuras 5.12 a 5.15, en las que se representan de forma separada ambas regiones. En la mayoría de los casos, la energía de activación, tanto de P como de D , es menor en la región de alta temperatura comparada con la que exhiben en el intervalo de baja temperatura. La temperatura que marca el límite entre ambas regiones está comprendida entre 50 y 60°C.

Tabla 5.14. Energías de activación de los coeficientes de transporte en la muestra tipo A1.

Intervalo de temperatura (°C)	E_P (kJ/mol)		E_D (kJ/mol)	
	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
25–55	38,4 ± 0,5	31,7 ± 0,5	45,6 ± 1,2	47,1 ± 0,6
55–85	27,8 ± 0,6	21,9 ± 0,6	44,2 ± 1,0	36,8 ± 0,8

Tabla 5.15. Energías de activación de los coeficientes de transporte en la muestra tipo A14.

Intervalo de temperatura (°C)	E_P (kJ/mol)		E_D (kJ/mol)	
	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
25–55	37,6 ± 0,5	31,8 ± 0,6	46,8 ± 0,7	43,8 ± 0,8
55–85	28,3 ± 0,7	21,8 ± 0,5	47,1 ± 0,6	32,8 ± 0,7

Tabla 5.16. Energías de activación de los coeficientes de transporte en la muestra tipo A12.

Intervalo de temperatura (°C)	E_P (kJ/mol)		E_D (kJ/mol)	
	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
25–55	35,3 ± 0,4	39,7 ± 0,7	33,5 ± 0,8	31,7 ± 2,1
55–85	24,9 ± 0,6	28,6 ± 0,5	25,5 ± 0,7	22,5 ± 2,2

En el caso de la muestra formada por membranas tipo A1, la disminución que se observa en los valores de E_P es prácticamente independiente del gas utilizado como permeante, ya que es de un 28% para el O₂ y de un 31% para el CO₂. Si nos fijamos en los valores de E_D , notamos que la situación es ligeramente diferente puesto que el coeficiente de difusión de O₂ exhibe mayor energía de activación en el rango de alta temperatura. Sin embargo, la dependencia energética del coeficiente de difusión de CO₂ es similar a la encontrada en el coeficiente de permeabilidad ya que es inferior en la

región de alta temperatura en un 22% respecto a la calculada en la región de baja temperatura.

En la muestra tipo A14, la conducta encontrada es semejante a la que se ha descrito anteriormente. La disminución de E_P es de un 25% para el O_2 y de un 31% para el CO_2 . Los valores de E_D apenas cambian en el caso del O_2 y la disminución observada para el CO_2 es del 25%.

Si analizamos las energías de activación exhibidas por P y D en la muestra tipo A12, observamos que su comportamiento es muy similar. Así, tanto E_D como E_P son menores en la región de alta temperatura, notándose que dicha disminución es muy parecida. El cambio de E_P es de un 30% para el O_2 y de un 28% para el N_2 , mientras que la disminución de E_D es de un 24% para el O_2 y de un 29% para el N_2 .

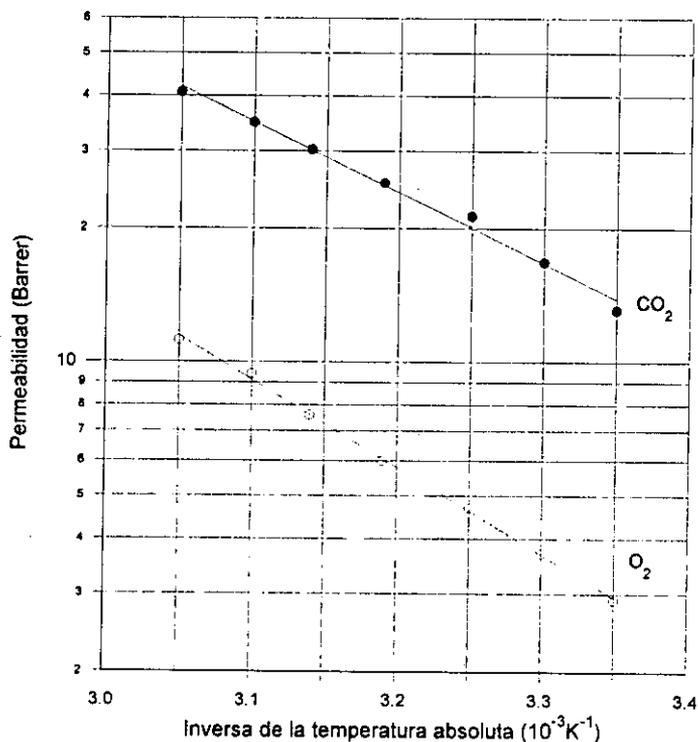


Figura 5.12. Arrhenius del coeficiente de permeabilidad de O_2 y CO_2 entre 25 y 55°C en una muestra múltiple de láminas de tipo A1.

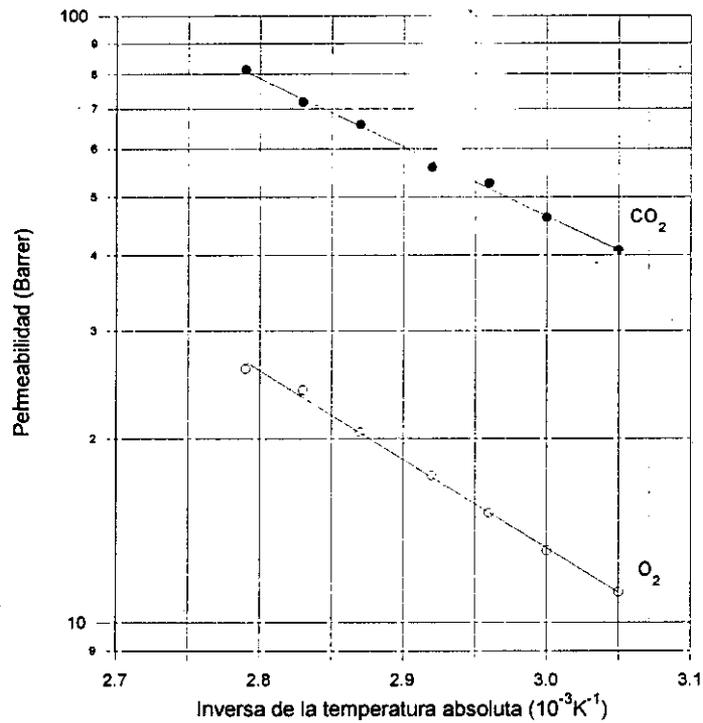


Figura 5.13. Arrhenius del coeficiente de permeabilidad de O_2 y CO_2 entre 55 y 85°C en una muestra múltiple de láminas de tipo A1.

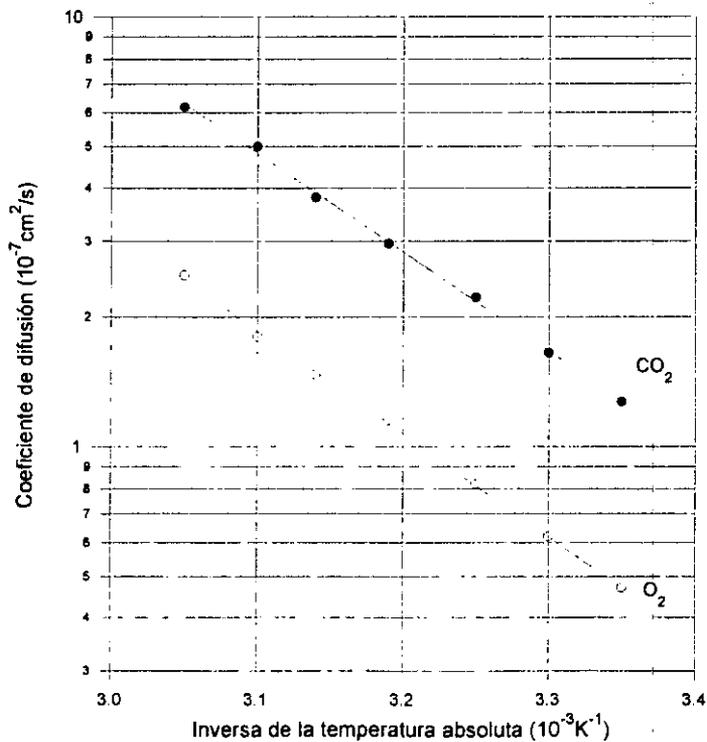


Figura 5.14. Arrhenius del coeficiente de difusión de O_2 y CO_2 entre 25 y 55°C en una muestra múltiple de láminas de tipo A1.

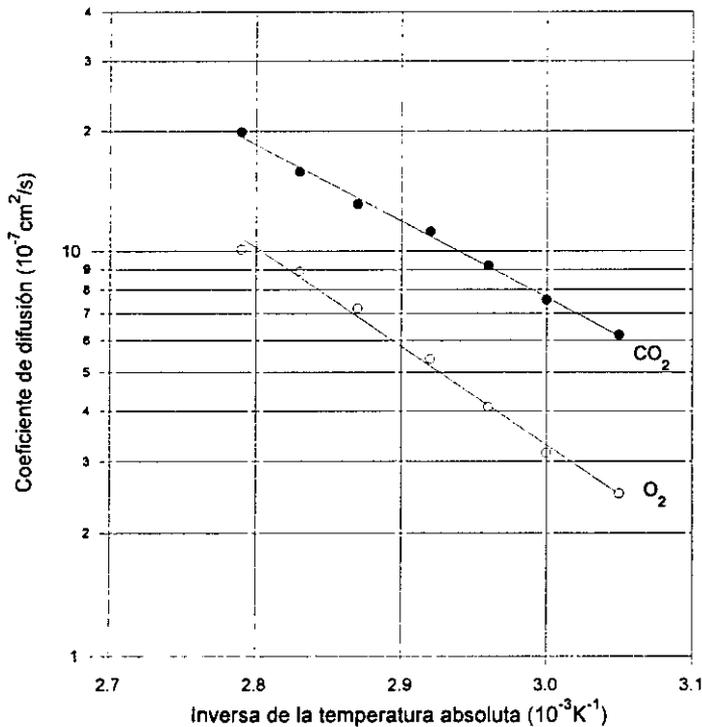


Figura 5.15. Arrhenius del coeficiente de difusión de O_2 y CO_2 entre 55 y 85°C en una muestra múltiple de láminas de tipo A1.

En definitiva, la dependencia de P y D con la temperatura en muestras de LLDPE es de tipo Arrhenius. En todos los sistemas analizados, al representar $\ln P$ frente a la inversa de la temperatura absoluta se observan dos líneas rectas, con intersección en 55°C, aproximadamente. De forma que la energía de activación en el intervalo de temperatura comprendido entre 55 y 85°C es inferior en un 30%, aproximadamente, al valor encontrado entre 25 y 55°C. De la misma manera, las gráficas $\ln D$ frente a T^{-1} también muestran dos regiones con distinta pendiente, siendo E_D inferior en la región correspondiente a alta temperatura en casi todos los sistemas.

La energía de activación exhibida por D depende de la naturaleza del gas y del polímero. De manera que, normalmente, cuanto mayor es el diámetro de la molécula difusiva, mayor es la energía de activación puesto que se han de crear mayores huecos para permitir el paso de la molécula de gas; por consiguiente, mayor ha de ser la separación entre las cadenas poliméricas y, por ello, mayor energía se requerirá. También es esperable que cuanto mayores sean las fuerzas atractivas entre las cadenas

poliméricas, mayor sea la energía de difusión E_D . De acuerdo con Meares [Me54],[Ko93], la energía de activación para la difusión no es más que el producto de la densidad de energía cohesiva del medio, de la sección transversal de la molécula difusiva y de una longitud característica de la macromolécula. Si el polímero es visualizado como una serie de regiones orientadas al azar de segmentos poliméricos más o menos paralelos, de forma que la molécula de gas se desplaza a través de una sucesión de cavidades cilíndricas unitarias, E_D puede escribirse como:

$$E_D = \lambda\pi\sigma^2 CED/4 \quad 5.4$$

donde λ es la longitud de la cavidad, σ es el diámetro de la molécula difusiva y CED la densidad de energía cohesiva del polímero. En consecuencia, si representamos los valores de E_D en un determinado polímero frente al cuadrado del diámetro molecular del gas, deberíamos obtener una línea recta. En la Figura 5.16 se muestran los resultados obtenidos en las muestras de LLDPE analizadas. Se encuentra que los valores de E_D en las muestras A1 y A14 cambian aproximadamente de forma lineal con el cuadrado del diámetro molecular, mientras que los valores calculados en la muestra A12 se alejan notablemente de esta correlación. Para intentar conocer el origen de esta aparente discrepancia, conviene poner nuestra atención en los valores de E_D calculados cuando se emplea O_2 como permeante. En las muestras A1 y A14, el valor de la energía de activación es aproximadamente el mismo, mientras que el calculado en la muestra A12 difiere en un 30% con respecto a aquéllos. Esta diferencia posiblemente puede ser debida, según Meares, a una disminución de las fuerzas de cohesión entre las cadenas poliméricas en la muestra A12 con respecto a las muestras A1 y A14. Las condiciones de procesamiento de las muestras A1 y A14 son aproximadamente las mismas y como consecuencia de ello, la morfología que presentan ha de ser muy similar. En cambio, las condiciones de extrusión de la muestra A12 difieren ligeramente de las impuestas a las muestras anteriores, por lo que su estructura puede presentar diferencias con respecto a la de las muestras anteriores. Los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman parecen confirmar este hecho.

En definitiva, parece que hemos de ser cuidadosos al intentar correlacionar los valores de E_D obtenidos en muestras diferentes con el diámetro molecular, porque pequeñas diferencias en la magnitud de CED pueden perturbar dicha correlación.

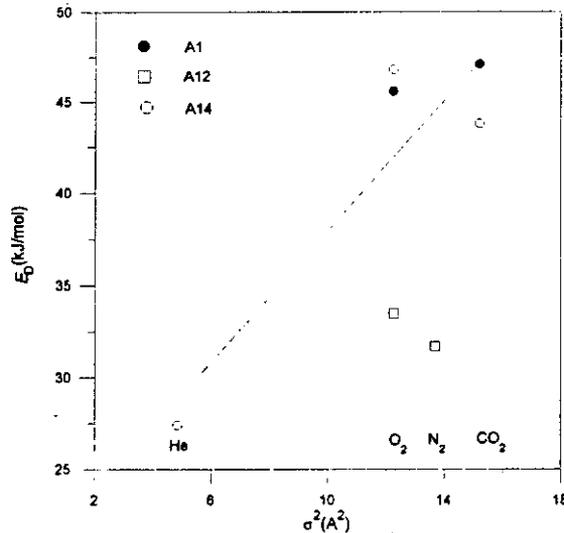


Figura 5.16. Energía de activación para la difusión frente al cuadrado del diámetro molecular del gas.

En definitiva, parece que hemos de ser cuidadosos al intentar correlacionar los valores de E_D obtenidos en muestras diferentes con el diámetro molecular, porque pequeñas diferencias en la magnitud de CED pueden perturbar dicha correlación.

5.4.4 Selectividad

La disminución de la permselectividad con la temperatura en una muestra múltiple es muy similar a la que se encontró en el estudio de permeación de una membrana sencilla. En dicho estudio, se apunta como posible causa del descenso del factor de separación, la disminución de la selectividad en movilidad conforme aumenta la temperatura. Si con los valores del coeficiente de difusión se calcula la selectividad en movilidad para cada pareja de gases, podemos representar los resultados en la Figura 5.17. Se observa una tendencia de la selectividad en movilidad a disminuir con la temperatura cuando comparamos los valores de la difusión de He con los del resto de los gases. En el caso de que los gases a evaluar muestren valores similares del

coeficiente de difusión (al comparar entre sí O_2 , N_2 y CO_2) no se observa tan claramente dicha disminución.

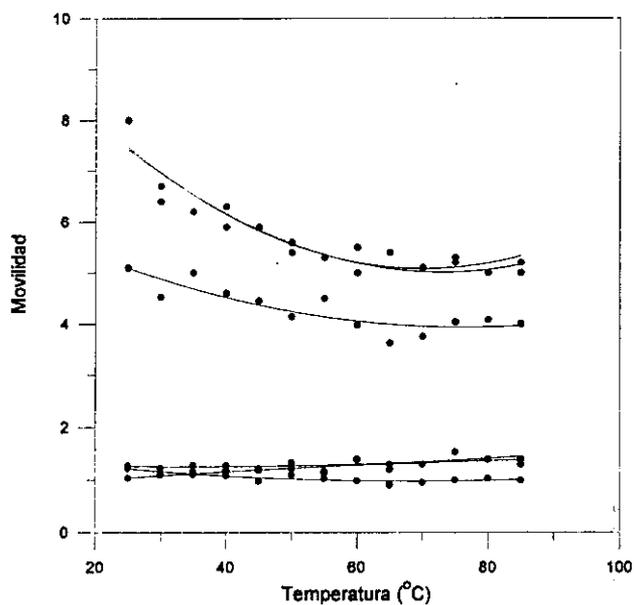


Figura 5.17. Variación de la selectividad en movilidad con la temperatura.

En definitiva, los resultados indican que la disminución del factor de separación con la temperatura se debe posiblemente al descenso de la selectividad en movilidad que presentan los sistemas analizados.

5.5 Muestras múltiples estiradas

En todas las membranas estiradas longitudinalmente, si se representa $\ln P$ frente a T^{-1} podemos observar dos líneas rectas con distinta pendiente e intersección en torno a 55°C (como ejemplo, ver las Figuras 5.18 y 5.19). De la pendiente de estas rectas obtenemos la energía puesta en juego en el proceso de permeación. En general, los valores de E_P son mayores en el intervalo comprendido entre 25 y 55°C que entre 55 y 85°C . Esta reducción de E_P al aumentar la temperatura parece depender fundamentalmente del tipo de membrana y, en menor medida, del gas empleado como permeante. En el caso de la muestra tipo A1, el cambio en la energía de permeación es pequeño, estando en torno al 10%. En la muestra tipo A12, el cambio es más notable alcanzando el 25%. Y, por último, en la muestra tipo A14 el cambio oscila entre un 8% para el O_2 y un 20% para el CO_2 .

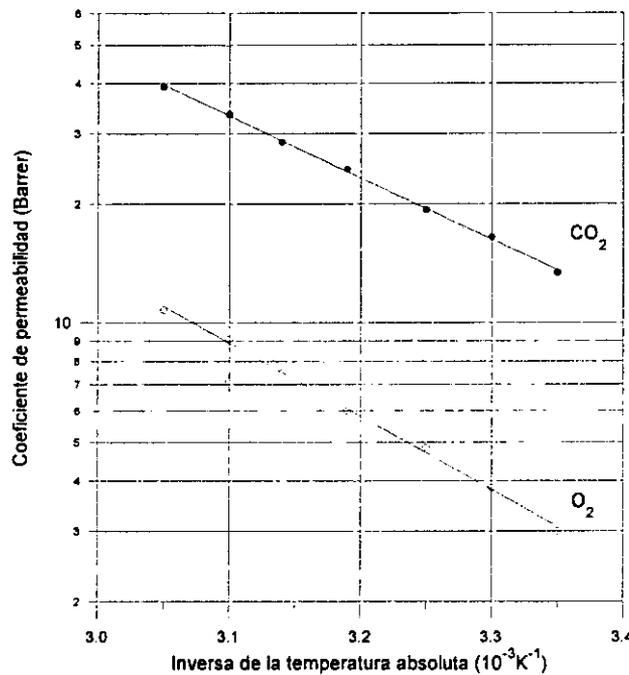


Figura 5.18. Dependencia funcional tipo Arrhenius del coeficiente de permeabilidad de O_2 y CO_2 con la temperatura, entre 25 y 55°C , en una muestra múltiple de membranas tipo A1 sometidas a estiramiento longitudinal.

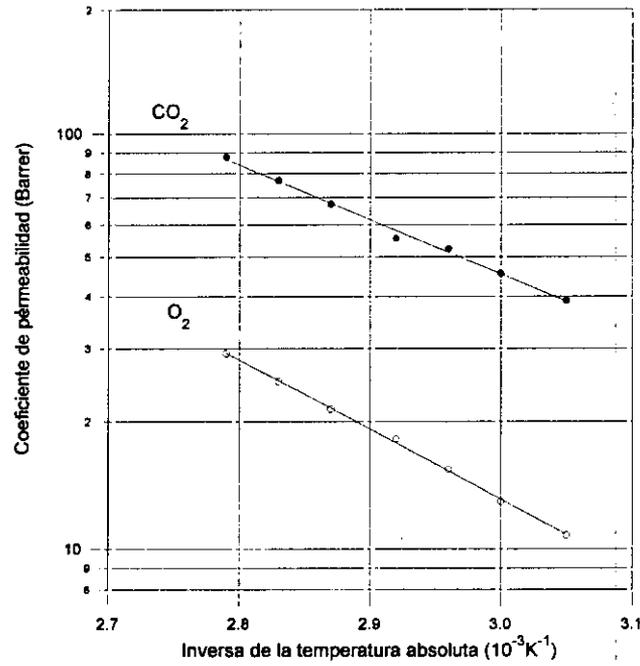


Figura 5.19. Dependencia funcional tipo Arrhenius del coeficiente de permeabilidad de O_2 y CO_2 con la temperatura, entre 55 y 85°C, en una muestra múltiple de membranas tipo A1 sometidas a estiramiento longitudinal.

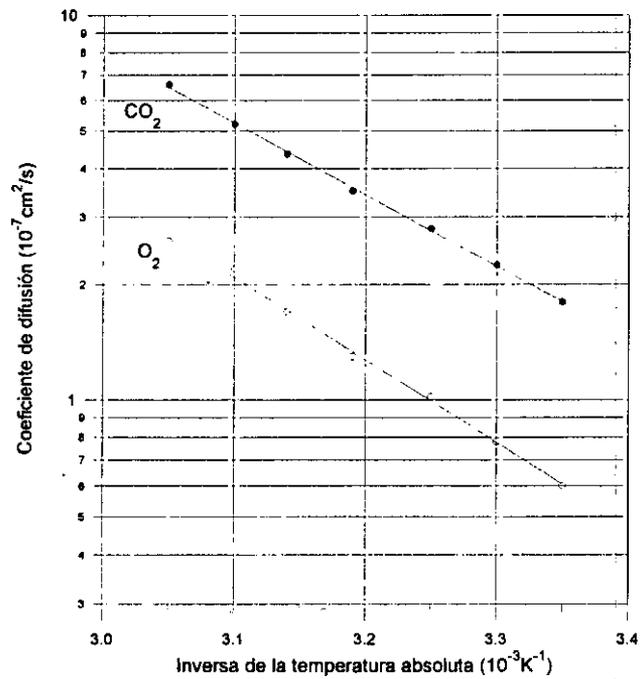


Figura 5.20. Dependencia del coeficiente de difusión de O_2 y CO_2 con la temperatura, entre 25 y 55°C, en una muestra múltiple de membranas tipo A1 sometida a estiramiento longitudinal.

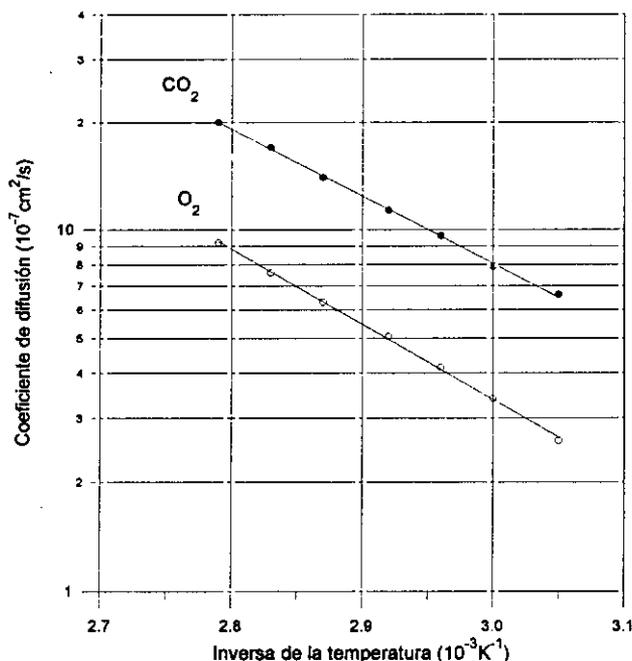


Figura 5.21. Dependencia del coeficiente de difusión de O_2 y CO_2 con la temperatura, entre 55 y 85°C, en una muestra múltiple de membranas tipo A1 sometida a estiramiento longitudinal.

Al igual que se observó en los resultados de permeabilidad, la dependencia funcional del coeficiente de difusión con la temperatura es de tipo Arrhenius en todos los sistemas analizados (ver, por ejemplo, las Figuras 5.20 y 5.21). En el caso de la muestras tipos A1 y A14, E_D parece independiente de la temperatura en el rango estudiado. El cambio de pendiente en las gráficas de $\ln D$ frente a T^{-1} es inferior al 5% y, posiblemente, esté enmascarado por el error experimental. En todo caso, dicho cambio ha de ser pequeño. Esta conducta es independiente del gas empleado como permeante. En la muestra tipo A12, E_D es muy dependiente del rango de temperatura en el que nos encontremos. Así, los valores calculados en la región de baja temperatura son un 25% inferiores a los que se observan en la región de alta temperatura.

Tabla 5.17. Energías de activación de los coeficientes de permeabilidad y difusión en una muestra tipo A1 sometida a estiramiento longitudinal.

Intervalo de temperatura ($^{\circ}C$)	E_P (kJ/mol)		E_D (kJ/mol)	
	O_2	CO_2	O_2	CO_2
25–55	$35,3 \pm 0,4$	$29,7 \pm 0,6$	$41,1 \pm 0,7$	$35,4 \pm 0,6$
55–85	$31,6 \pm 0,6$	$25,4 \pm 0,7$	$39,1 \pm 0,9$	$36,7 \pm 0,6$

Tabla 5.18. Energías de activación de los coeficientes de permeabilidad y difusión en una muestra tipo A12 sometida a estiramiento longitudinal.

Intervalo de temperatura (°C)	E_P (kJ/mol)		E_D (kJ/mol)	
	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
25–55	36,0 ± 0,5	43,3 ± 0,5	35,6 ± 0,8	29,6 ± 0,7
55–85	28,0 ± 0,4	32,1 ± 0,6	42,0 ± 1,4	37,3 ± 2,0

Tabla 5.19. Energías de activación de los coeficientes de permeabilidad y difusión en una muestra tipo A14 sometida a estiramiento longitudinal.

Intervalo de temperatura (°C)	E_P (kJ/mol)		E_D (kJ/mol)	
	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
25–55	34,2 ± 0,7	29,3 ± 0,4	40,1 ± 0,8	38,5 ± 0,8
55–85	31,4 ± 0,4	23,4 ± 0,5	41,0 ± 0,7	36,7 ± 0,6

Si el estiramiento se efectúa de forma perpendicular a la dirección de procesamiento de las láminas, la posibilidad de crear huecos o defectos crece notablemente. Como puede observarse en la Fotografía 4.3, la superficie de una de las láminas estirada transversalmente presenta gran número de defectos, a través de los cuales puede pasar el gas, haciendo que el mecanismo de transporte pase a tener las características propias de un medio poroso. Esta circunstancia hace necesario que previamente debamos examinar el tipo de mecanismo de transporte que tiene lugar en muestras sometidas a una elongación transversal.

Los resultados indican que tanto P como D permanecen independientes de la presión en el rango atmosférico y subatmosférico. De la misma manera, si se evalúa la relación entre el coeficiente de permeabilidad y el peso molecular de la especie gaseosa utilizada como permeante, ver Figura 5.22, se puede observar que no existe correlación entre P y $M^{-1/2}$. En consecuencia, podemos concluir que el proceso de transporte en las muestras estiradas transversalmente, está descrito por el mecanismo de disolución-difusión y no por un flujo a través de poros.

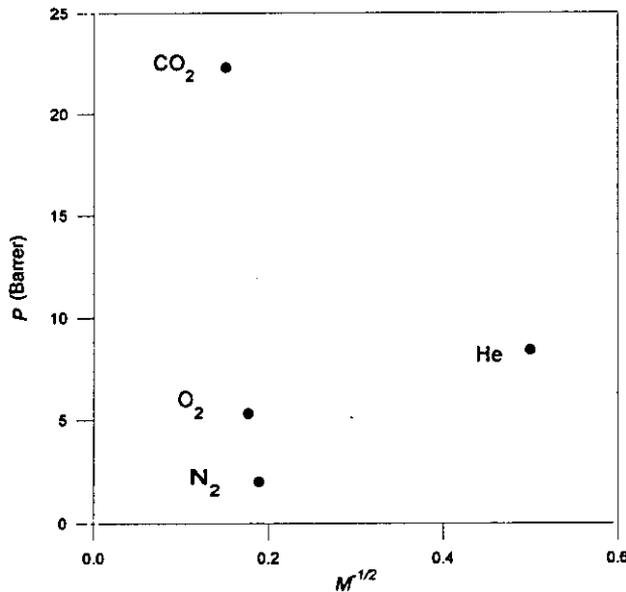


Figura 5.22. Coeficiente de permeabilidad en función del peso molecular del gas.

En los dos tipos de muestras estudiados, se observa que los valores de P y D medidos en la primera serie realizada con O_2 no son reproducidos en la segunda, notándose un incremento en estas dos magnitudes. En el caso de la permeabilidad, el aumento es similar en ambas muestras, alcanzando el 25% a las más bajas temperaturas medidas. Si nos fijamos en los valores de difusión, encontramos que en la muestras tipo A1 el incremento, a las más bajas temperaturas experimentales, alcanza el 275%, mientras que en la muestra tipo A14 está en torno al 200%. Así mismo, en las Figuras 4.36 y 4.38 se encuentra un brusco salto del coeficiente de difusión a 60°C en ambos tipos de muestras. El origen de este comportamiento ha sido discutido anteriormente cuando se procedió a estudiar el transporte en muestras múltiples sin estirar. Únicamente decir ahora que el aumento en permeabilidad es del mismo orden de magnitud al observado en aquella ocasión. Sin embargo, el incremento encontrado en la difusividad es menor en las muestras sometidas a elongación transversal en comparación con el que se encontró en la muestras sin estirar. No obstante, conviene poner de relieve que en un caso se empleó He como gas difusivo y en otro O_2 .

La dependencia funcional de los coeficientes de permeabilidad y de difusión de O_2 y CO_2 con la temperatura en muestras estiradas transversalmente está descrita por relaciones de tipo Arrhenius (ver, como ejemplo, las Figuras 5.23 a 5.26). Los valores de las correspondientes energías de activación están recogidos en las Tablas 5.20 y 5.21.

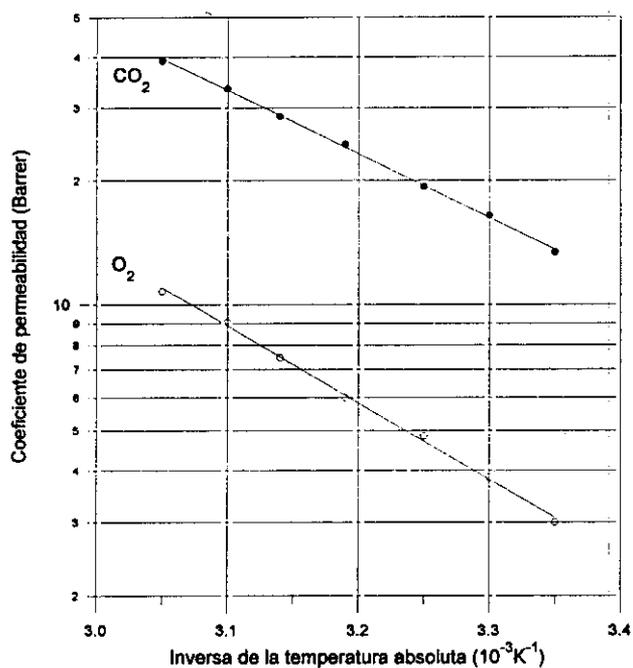


Figura 5.23. Dependencia del coeficiente de permeabilidad de O_2 y CO_2 con la temperatura, entre 25 y 55°C, en una muestra múltiple de membranas tipo A1 sometida a estiramiento transversal.

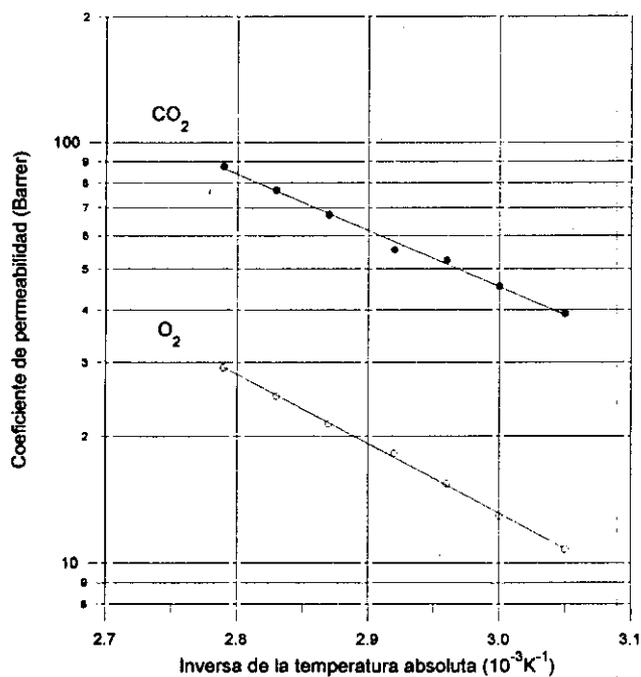


Figura 5.24. Dependencia del coeficiente de permeabilidad de O_2 y CO_2 con la temperatura, entre 55 y 85°C, en una muestra múltiple de membranas tipo A1 sometida a estiramiento transversal.

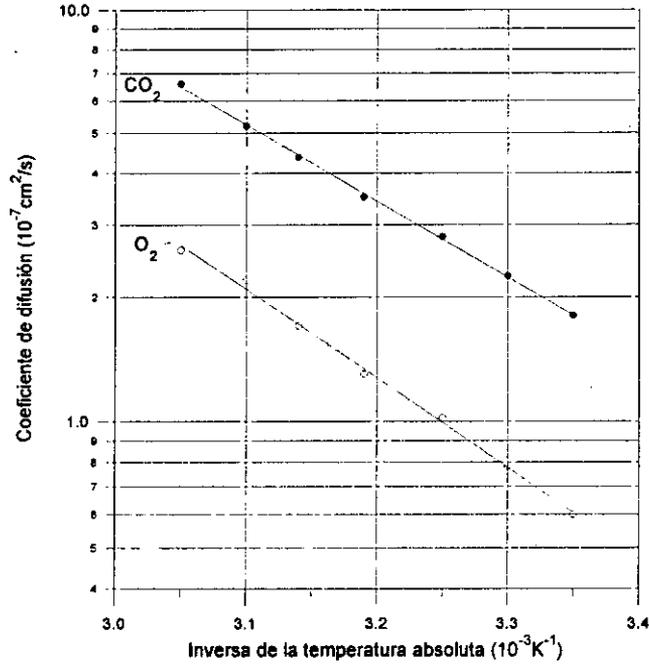


Figura 5.25. Dependencia del coeficiente de difusión de O_2 y CO_2 con la temperatura, entre 25 y 55°C, en una muestra múltiple de membranas tipo A1 sometida a estiramiento transversal.

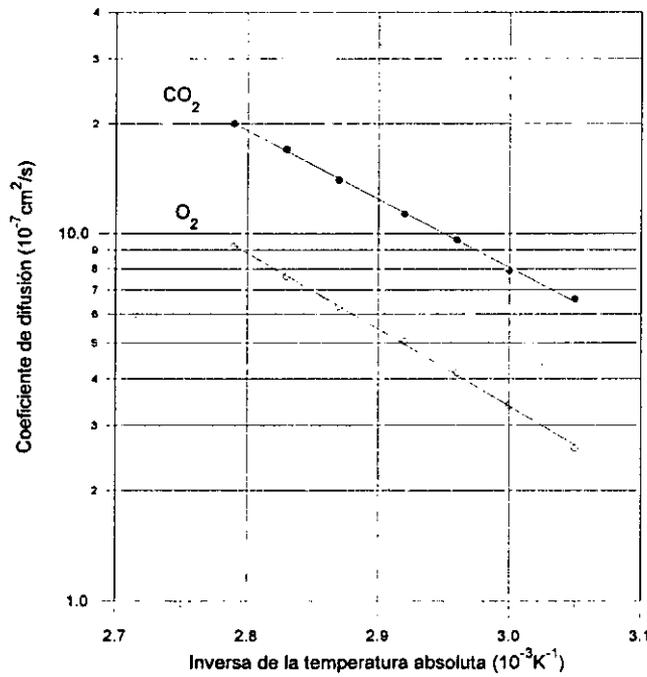


Figura 5.26. Dependencia del coeficiente de difusión de O_2 y CO_2 con la temperatura, entre 55 y 85°C, en una muestra múltiple de membranas tipo A1 sometida a estiramiento transversal.

Las energías de permeación y de difusión son, en todos los casos, inferiores en la región de alta temperatura en comparación con las que se observan en la región de baja temperatura. Como en casos precedentes, la temperatura que separa ambas regiones es 55°C, aproximadamente. En la muestra tipo A1, la disminución de E_P es de un 20% aproximadamente para ambos gases, mientras que la disminución de E_D es de un 21% para el O₂ y de un 31% para el CO₂. En la muestra tipo A14, la conducta es muy similar a la puesta de manifiesto en la muestra tipo A1. La disminución de E_P es de un 15% para el O₂ y de un 21% para el CO₂. Y el descenso en E_D oscila entre el 20% para el O₂ y el 30% para el CO₂.

Tabla 5.20. Energías de activación de los coeficientes de transporte en la muestra tipo A1 sometida a estiramiento transversal.

Intervalo de temperatura (°C)	E_P (kJ/mol)		E_D (kJ/mol)	
	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
25–55	34,5 ± 0,8	28,2 ± 0,6	41,4 ± 0,8	37,9 ± 0,7
55–85	26,6 ± 0,7	23,4 ± 0,9	32,7 ± 0,6	26,2 ± 0,6

Tabla 5.21. Energías de activación de los coeficientes de transporte en la muestra tipo A14 sometida a estiramiento transversal.

Intervalo de temperatura (°C)	E_P (kJ/mol)		E_D (kJ/mol)	
	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
25–55	35,5 ± 0,7	29,7 ± 0,5	42,2 ± 1,0	41,0 ± 0,7
55–85	30,1 ± 0,6	23,4 ± 0,6	34,7 ± 1,2	28,8 ± 0,9

Las energías de permeación y de difusión son, en todos los casos, inferiores en la región de alta temperatura en comparación con las que se observan en la región de baja temperatura. Como en casos precedentes, la temperatura que separa ambas regiones es 55°C, aproximadamente. En la muestra tipo A1, la disminución de E_P es de un 20% aproximadamente para ambos gases, mientras que la disminución de E_D es de un 21%

para el O_2 y de un 31% para el CO_2 . En la muestra tipo A14, la conducta es muy similar a la puesta de manifiesto en la muestra tipo A1. La disminución de E_P es de un 15% para el O_2 y de un 21% para el CO_2 . Y el descenso en E_D oscila entre el 20% para el O_2 y el 30% para el CO_2 .

Como ya se comentó anteriormente, los experimentos de transporte mostraron que los fenómenos de relajación apenas tenían incidencia en la permeabilidad en membranas sometidas a elongación longitudinal. En las muestras estiradas transversalmente encontramos la misma conducta, ya que tanto la reproducibilidad de resultados como los valores de las energías de activación son similares en las muestras manteniendo y sin mantener el estiramiento.

5.6 Efecto del estiramiento en muestras múltiples

Con objeto de evaluar los efectos del estiramiento en las propiedades de permeación gaseosa en polímeros semicristalinos es necesario tener en cuenta los distintos procesos que pueden ocurrir. El estiramiento puede alterar: (i) la proporción relativa de material amorfo y cristalino, (ii) la configuración de los microcristales y (iii) las propiedades de la fase amorfa.

La estructura del polietileno ha sido objeto de numerosas investigaciones [Ke85]. Es de aceptación general, que el polietileno suele hallarse constituido por esferulitas densamente empaquetadas. Estas estructuras, en forma de soles, aparecen al solidificarse el polímero e iniciarse un crecimiento radial hacia afuera de los cristales que tiene su centro en los puntos de nucleación. Las esferulitas alcanzan diámetros de entre decenas y cientos de micras. A escala más fina, cada esferulita es un ensamblaje radial de láminas cristalinas delgadas y orientadas en muchos planos diferentes. Dentro de cada lamela, o lámina, las cadenas de polímero se encuentran estrechamente empaquetadas y plegadas hacia arriba y abajo entre sus dos caras. La fase amorfa, en la que las moléculas están desordenadas y enredadas, llena los espacios entre lamelas. En determinadas condiciones, como las que se dan a través de la boquilla de extrusión en el proceso de fabricación, la estructura esferulítica se rompe en bloques más pequeños de cadenas plegadas. Estos bloques se alinean de un extremo a otro y dan lugar a numerosas microfibrillas distintas, las cuales son los principales elementos estructurales de esta nueva configuración. Los bloques, aunque separados por regiones menos ordenadas, están conectados por moléculas de enlace extendidas que refuerzan las microfibrillas [Ho85] [Pe79].

En las Figuras 5.27 y 5.28 se muestran, de forma comparada, los valores de permeabilidad y de difusión en muestras de tipo A1 sin estirar y estiradas longitudinalmente. En general, no se encuentran diferencias importantes en la difusividad de ambas muestras, tanto si se emplea O_2 como si se utiliza CO_2 . Las diferencias más significativas, entre la difusividad gaseosa en las dos muestras, se encuentran a las más bajas temperaturas experimentales, en cuyo caso, las diferencias alcanzan el 25% para el O_2 y el 30% para el CO_2 , aproximadamente.

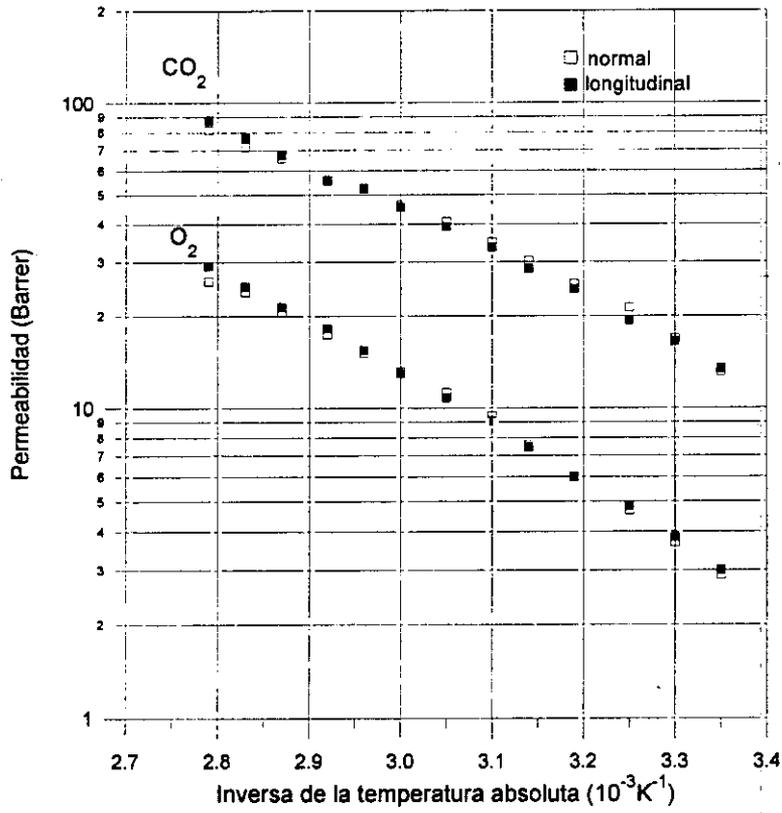


Figura 5.27. Efecto del estiramiento longitudinal en la permeabilidad en una muestra tipo A1.

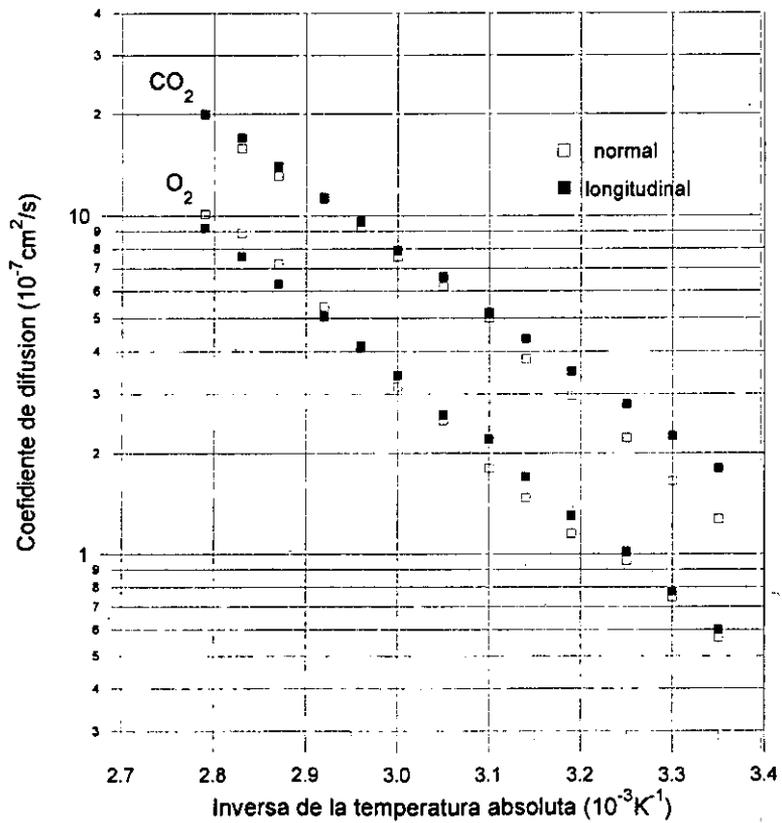


Figura 5.28. Efecto del estiramiento longitudinal en el coeficiente de difusión en una muestra tipo A1.

De acuerdo con el modelo de Michaels et al., los cambios morfológicos en el tamaño, forma y orientación de los microcristales afectaría principalmente al factor de impedancia geométrica. Este hecho se manifestaría con cambios en el coeficiente de difusión y apenas variación en la correspondiente energía de activación. La magnitud, así como el sentido del cambio en la difusividad, dependerá de los grados relativos de orientación en la muestra y de la fragmentación de los microcristales. De forma que, si el estiramiento ocasiona la orientación de las cadenas poliméricas en la dirección en la que se efectúa la elongación habrá de producirse un aumento de la impedancia y, en consecuencia, una reducción de los valores del coeficiente de difusión. Si, por el contrario, el estiramiento provoca la fusión de las microfibrillas se reducirá la impedancia, advirtiéndose un aumento de la difusividad. Puesto que ambos procesos indudablemente han de ocurrir durante el estiramiento, su interacción puede conducir únicamente a pequeños cambios en la difusividad. Tal es el caso observado en la muestra tipo A1.

Sin embargo, observamos una disminución en la energía de activación E_D cuando la muestra es sometida a elongación longitudinal. Dicha disminución (aunque de pequeña magnitud ya que no supera el 10% para la difusión de O_2 y el 25% para la de CO_2), según el modelo de Michaels et al., nos sugiere que posiblemente se produzcan cambios en la movilidad de los segmentos de las cadenas, los cuales afectan al factor de inmovilización de cadena. A conclusiones similares se llega si se discuten los resultados mediante el modelo de Meares. Un cambio en la energía de difusión refleja cambios en la cohesión entre las cadenas de polímero y/o cambios en la movilidad de las cadenas. En cualquier caso, la magnitud de estos cambios es tal que no se encuentran diferencias significativas en la difusión gaseosa en las membranas.

Si analizamos la permeabilidad encontramos que los valores son prácticamente coincidentes, dentro del error experimental, en la muestra estirada y sin estirar. Dado que la permeabilidad depende tanto de la difusividad como de la solubilidad, cabe esperar un cambio en esta última magnitud que compense el cambio observado en la difusividad. De acuerdo con el modelo de Michaels et al., los gases son prácticamente insolubles en las regiones cristalinas, de manera que la solubilidad en una muestra puede escribirse de la siguiente manera:

$$s = \alpha s^*$$

5.5

donde α es la fracción de volumen amorfo en el polímero y s^* es la solubilidad en una muestra completamente amorfa. Por lo tanto, el posible cambio en la solubilidad durante el estiramiento estaría originado por una modificación de la fracción de volumen amorfo. Es decir, el estiramiento provocaría también alteraciones en la proporción relativa de material amorfo y cristalino presentes en la muestra.

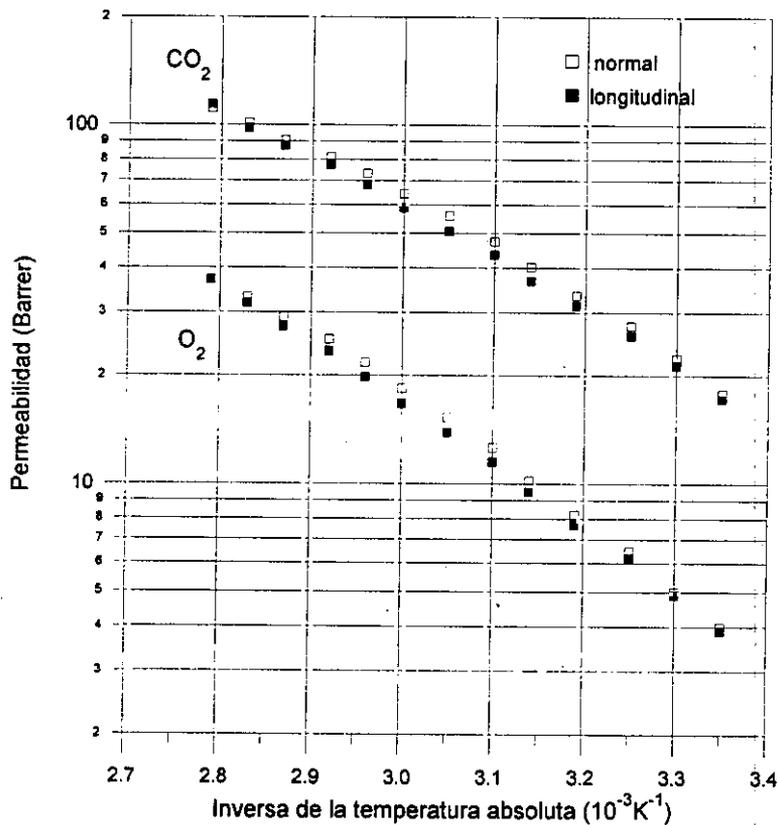


Figura 5.29. Efecto del estiramiento longitudinal en el coeficiente de permeabilidad en una muestra múltiple del tipo A14.

El comportamiento de la muestra tipo A14 cuando es sometida a estiramiento longitudinal es semejante al encontrado en la muestra tipo A1 (Figuras 5.29 y 5.30). La difusividad en la muestra estirada es ligeramente superior a la de la muestra sin estirar. Si se emplea O_2 el aumento es del 35% y si utilizamos CO_2 es del 25%, aproximadamente. Este hecho sugiere que el proceso de fusión de las microfibrillas comienza a superar al de orientación de las cadenas. Este aumento del coeficiente de difusión va acompañado por un ligero descenso de la energía de activación para la

casos el 50% (Figuras 5.31 a 5.33). Este resultado parece indicar que el proceso predominante durante el estiramiento es la orientación molecular en la dirección en la que se realiza la elongación. La disminución en los valores del coeficiente de difusión va acompañada de un cambio en las correspondientes energías de activación. La magnitud de este cambio es muy dependiente del intervalo de temperatura en el que nos hallemos. Así a baja temperatura, la energía de activación apenas cambia (relativa a la muestra sin estirar), mientras que en la región de alta temperatura se observa un aumento muy significativo. Esta conducta, de acuerdo con los modelos empleados con anterioridad, puede ser debida a complicados cambios en la movilidad durante el estiramiento.

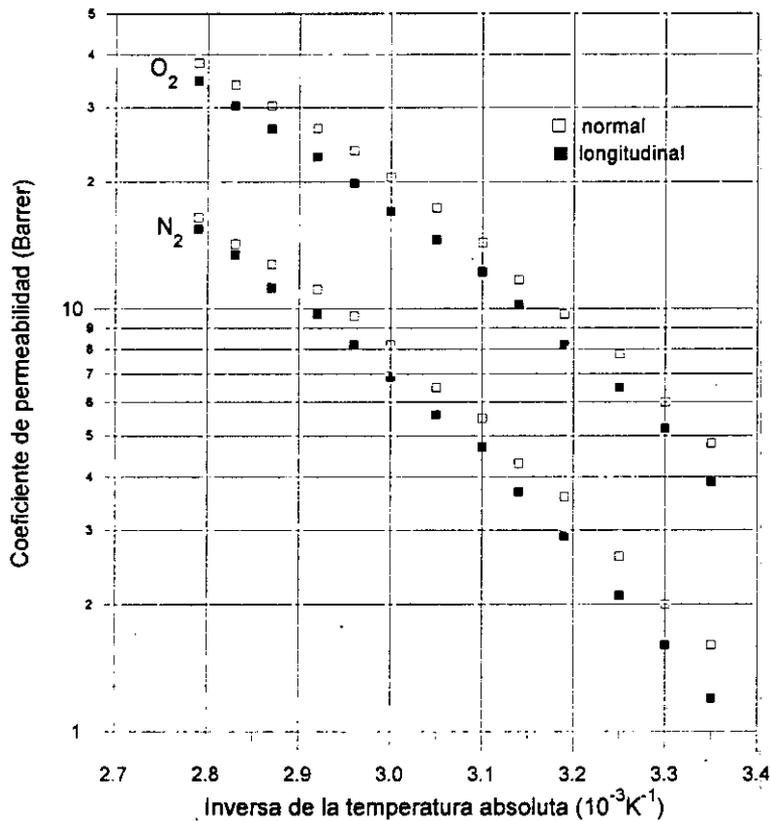


Figura 5.31. Efecto del estiramiento longitudinal en el coeficiente de permeabilidad en una muestra múltiple del tipo A12.

Se advierte que el estiramiento también viene ocasiona una ligera disminución de la permeabilidad (un 20% aproximadamente). Puesto que esta disminución es de menor cuantía a la observada en la difusividad, es presumible que la solubilidad cambie compensando el cambio que presenta la difusividad en la muestra.

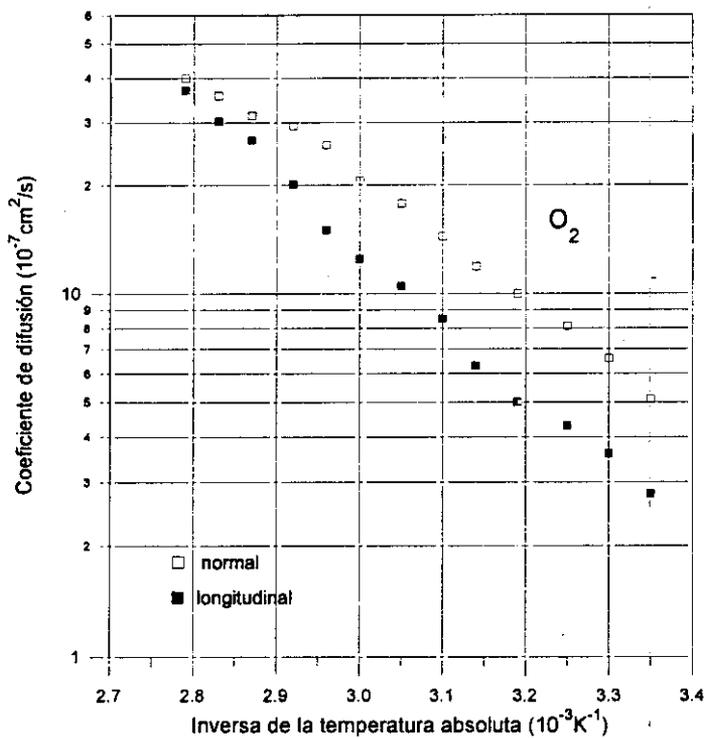


Figura 5.32. Efecto del estiramiento longitudinal en el coeficiente de difusión de O₂ en una muestra múltiple del tipo A12.

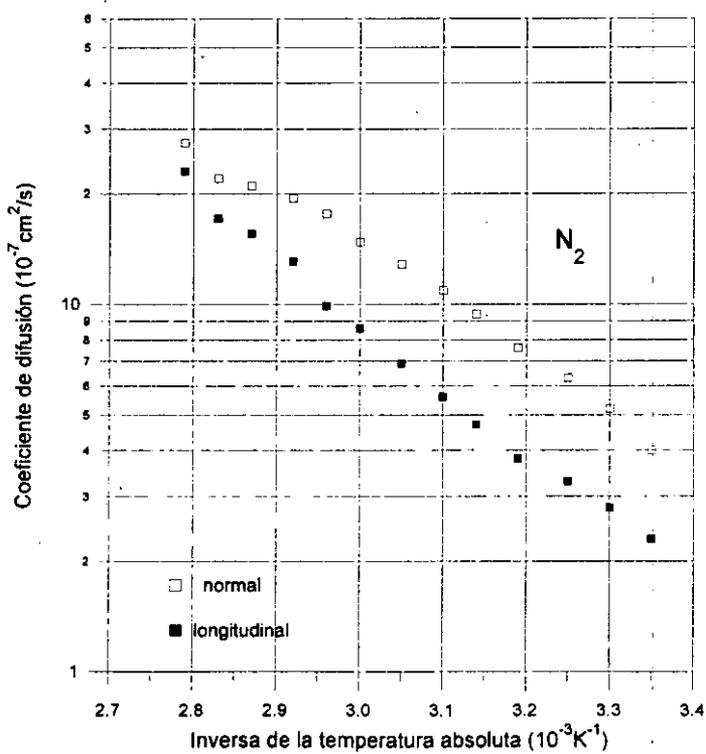


Figura 5.33. Efecto del estiramiento longitudinal en el coeficiente de difusión de N₂ en una muestra múltiple del tipo A12.

En definitiva, los resultados indican que las propiedades de transporte en muestras múltiples de LLDPE no sufren importantes variaciones cuando son sometidas a una elongación del 100% en la dirección de procesamiento. La estructura que confiere el proceso de extrusión a las membranas hace que éstas se beneficien plenamente de la gran resistencia longitudinal que caracteriza a las macromoléculas de polímero. Cuando se estira una muestra longitudinalmente, las uniones que se someten a esfuerzo no son débiles atracciones moleculares, sino enlaces covalentes carbono-carbono, los mismos que confieren al diamante su dureza.

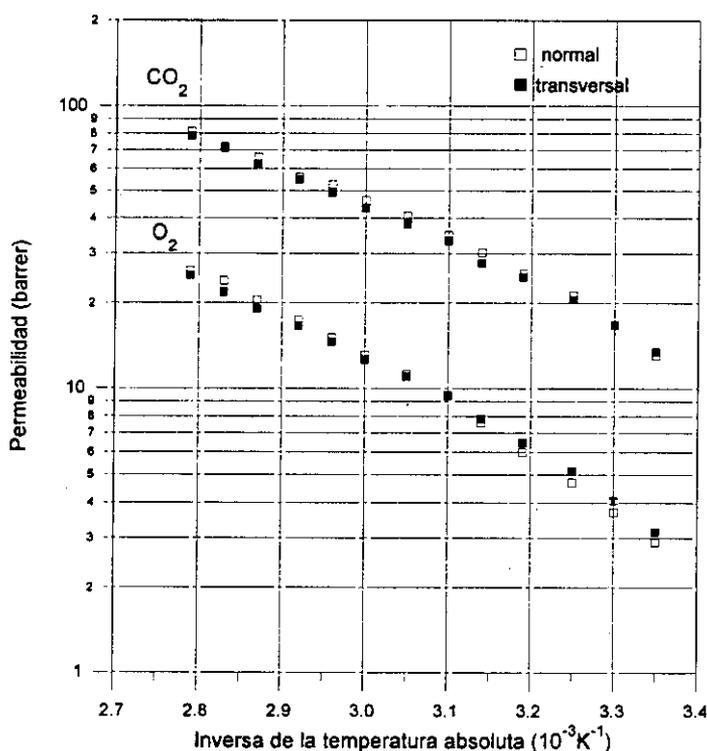


Figura 5.34. Efecto del estiramiento transversal en el coeficiente de permeabilidad en una muestra múltiple del tipo A1.

En las Figuras 5.34 a 5.37, se pueden observar los valores de los coeficientes de transporte P y D en las muestras tipos A1 y A14 sin estirar y estiradas transversalmente. Se observa que el cambio, que acompaña a la difusividad durante el estiramiento de la muestra tipo A1, es aproximadamente de la misma magnitud al que se encuentra en la muestra tipo A14, pero de sentido opuesto. Así, las propiedades difusivas de las membranas tipo A1 mejoran, alcanzando dicho incremento a algunas temperaturas el 60%, mientras que la difusividad en la muestra tipo A14 cae en un 25–30% cuando son sometidas a elongación transversal. La posibilidad de que el estiramiento ocasione la

fragmentación de las microfibrillas aumenta considerablemente cuando éste se lleva a cabo transversalmente. Sin embargo, comprobamos que los cambios en la microestructura polimérica que presumiblemente acompañarían al estiramiento apenas encuentran reflejo en los experimentos de difusión gaseosa. Además, los resultados contradictorios que se encuentran en estas dos muestras, con una morfología muy similar, sugieren que posiblemente estén ocurriendo una variedad de cambios compensatorios en la movilidad y en la interacción polímero-penetrante, los cuales contribuyen a aumentar la difusividad en unos casos y a disminuirla en otras ocasiones.

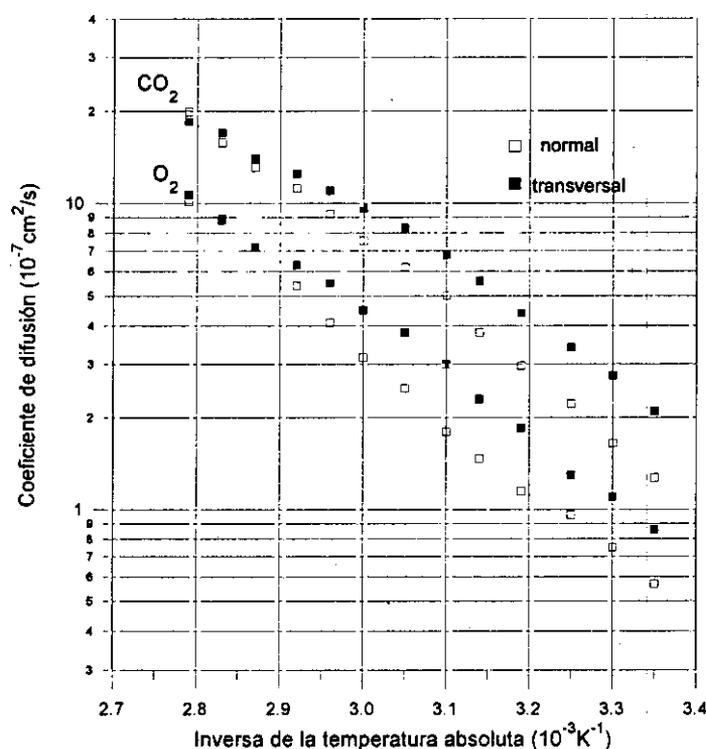


Figura 5.35. Efecto del estiramiento transversal en el coeficiente de difusión en una muestra múltiple del tipo A1.

No se encuentran diferencias significativas si se evalúan las energías de difusión ya que el estiramiento ocasiona una disminución de tan sólo un 15%, aproximadamente, en las mismas. Esta diferencia es similar a las que se encontraron en las muestras estiradas longitudinalmente.

Conviene resaltar que los valores de permeabilidad medidos en las muestras estiradas transversalmente reproducen los que se obtuvieron en las muestras sin estirar. Esta situación parece reafirmar la idea de que debido a diversos efectos compensatorios

los cambios que ocasiona el estiramiento transversal apenas tienen trascendencia en lo que se refiere a experimentos de transporte.

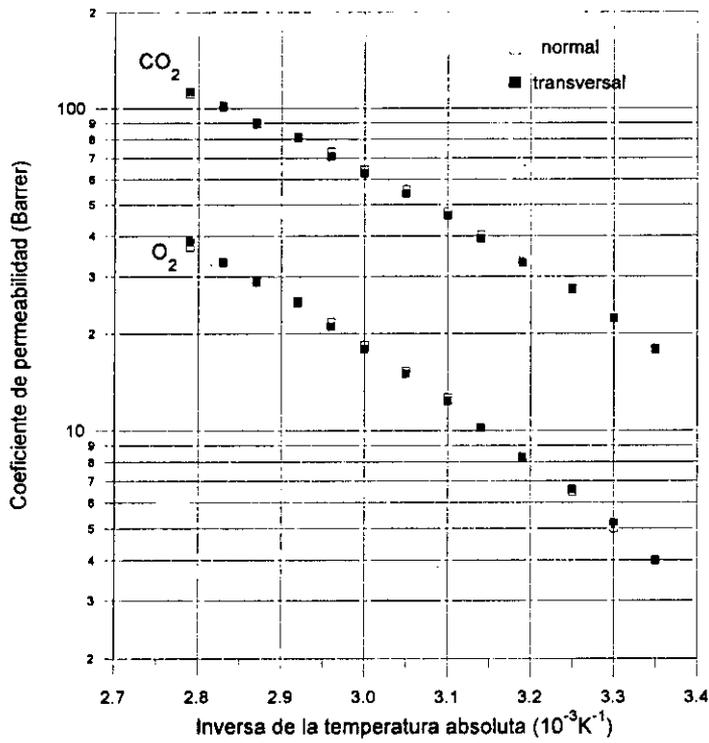


Figura 5.36. Efecto del estiramiento transversal en el coeficiente de permeabilidad gaseosa en una muestra múltiple del tipo A14.

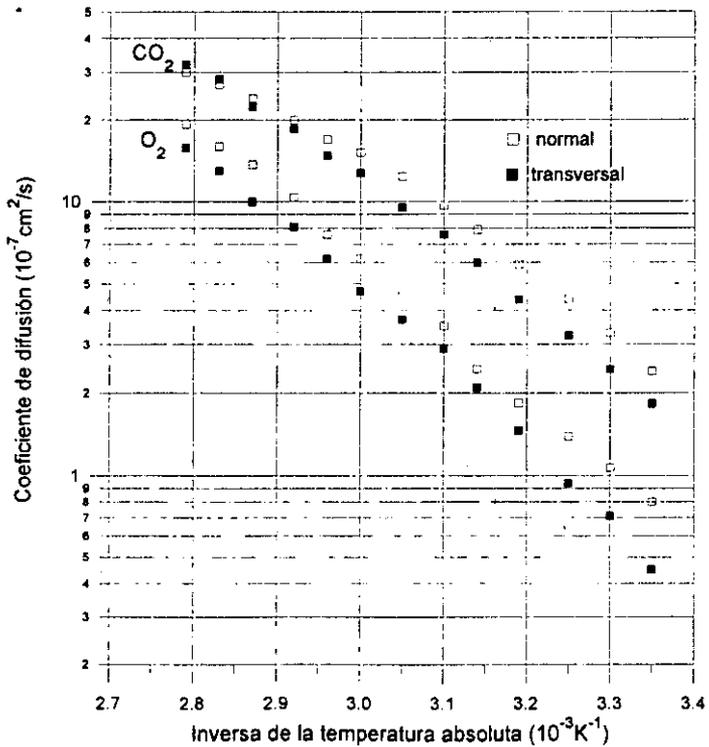


Figura 5.37. Efecto del estiramiento transversal en el coeficiente de difusión gaseosa en una muestra múltiple del tipo A14.

CONCLUSIONES

El buen número de parámetros envueltos en los experimentos obliga a discutir los resultados bajo la consideración parcial y total de los mismos. Esta misma influencia se aprecia en las conclusiones que enumeramos:

1. El estudio de permeación llevado a cabo en membranas densas fabricadas, mediante técnicas de extrusión, a partir del polímero LLDPE, muestra que el transporte gaseoso a su través presenta las características propias del transporte en polímeros elastoméricos.

2. La permeabilidad no se modifica al variar la presión aplicada en el rango atmosférico y subatmosférico. No obstante, se encuentra una pequeña influencia de la presión aplicada en la permeabilidad en el límite de bajas presiones. Los resultados obtenidos sugieren que este efecto puede deberse a un cambio de área efectiva de las membranas.

3. En todos los sistemas estudiados, se ha encontrado que la dependencia del coeficiente de permeabilidad con la temperatura es de tipo Arrhenius, conducta característica de aquellos procesos que son activados energéticamente. De la misma manera, se ha observado una falta de linealidad en las gráficas $\ln P$ vs T^{-1} , en todos los casos analizados. El estudio dinámico realizado con muestras de LLDPE sugiere que, esta ausencia de linealidad, puede estar asociada a la transición α que tiene lugar en un PE convencional en el mismo rango de temperatura. Las medidas llevadas a cabo mediante la técnica de calorimetría diferencial apuntan como posible origen del cambio de energía de activación de permeación al comienzo del proceso de fusión de las entidades cristalinas más imperfectas presentes en la muestra.

4. Se ha comprobado experimentalmente que la permeabilidad de las membranas varía durante la utilización de las mismas. El aumento del coeficiente de permeabilidad y la disminución de la correspondiente energía de activación observados se ha relacionado con cambios estructurales debidos, básicamente, al efecto de la temperatura en el polímero.

5. Los resultados del estudio de transporte gaseoso llevado a cabo reflejan una disminución de la selectividad de las membranas, a medida que aumenta la temperatura. Se ha sugerido como posible origen de este efecto, la disminución de la selectividad en movilidad con la temperatura.

6. El estudio de permeación realizado con muestras sometidas a estiramiento mediante elongación longitudinal revela que la diferencia de presión impuesta a la membrana apenas modifica la permeabilidad gaseosa. De la misma manera, se ha comprobado experimentalmente que el coeficiente de permeabilidad exhibe una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius. Estos dos hechos, junto con la ausencia de correlación entre el coeficiente de permeabilidad y el peso molecular del gas permeante, indican que el mecanismo de transporte en estas muestras es el de disolución-difusión.

7. Se observa que, al comparar los resultados obtenidos en muestras estiradas longitudinalmente y en muestras sin estirar, el estiramiento apenas modifica las propiedades de transporte del material: permeabilidad, energía de activación y permselectividad.

8. La permeabilidad gaseosa en muestras compuestas por varias membranas es prácticamente independiente del número de láminas componentes. Sin embargo, se comprueba que el tiempo que necesitan los sistemas estudiados para alcanzar las condiciones de estado estacionario crece a medida que aumenta el número de láminas en la muestra. Este hecho se debe, probablemente, al proceso de autodifusión entre membranas.

9. Tanto el coeficiente de permeabilidad como el de difusión en muestras múltiples exhiben una dependencia funcional con la temperatura de tipo Arrhenius. Además, los resultados sugieren que las energías de activación no dependen del número de láminas que constituyen cada muestra.

10. La conducta manifestada por estas muestras cuando son calentadas por primera vez, sugiere que el proceso de difusión puede no ser un proceso activado simple, probablemente debido a los cambios estructurales que están teniendo lugar en el polímero en el rango de temperatura estudiado. Dichos cambios son analizados mediante el modelo de las "dos fases" de Michaels et al.

11. La reversibilidad en las propiedades de transporte de las muestras se consigue tras una serie completa de medidas o, simplemente, calentándolas a elevada temperatura.

12. La dependencia funcional con la temperatura de los coeficientes de permeabilidad y de difusión gaseosa en muestras múltiples sin estirar y estiradas, tanto longitudinalmente como transversalmente, está descrita por relaciones de tipo Arrhenius. En todos los casos, se observa un cambio en la energía de activación, el cual tiene lugar aproximadamente en el mismo intervalo de temperatura. Este cambio se ha relacionado con el proceso de fusión microcristalina que sufre el polímero.

13. Las propiedades de transporte de muestras múltiples no presentan, en general, grandes variaciones al ser sometidas a una elongación del 100% en la dirección de fabricación. Los resultados obtenidos son analizados, mediante el modelo de Michaels et al., en términos de dos procesos contrapuestos: la orientación de las cadenas poliméricas en la dirección de estiramiento y la fusión de la microestructura microfibrilar.

14. Los resultados que se obtienen del estudio del transporte gaseoso en muestras múltiples estiradas transversalmente indican que el mecanismo de transporte en dichas muestras sigue siendo el de disolución-difusión. Los cambios estructurales que, probablemente, acompañan al estiramiento son producto de una gran variedad de efectos

compensatorios, los cuales en algunos casos contribuyen a la mejora de las propiedades de transporte y, en otros, a un empeoramiento de las mismas.

Modelo de Volumen Libre para la permeación

El coeficiente medio de permeabilidad \bar{P} de un gas en una membrana densa plana de espesor δ y área suficientemente grande puede ser expresado en condiciones isotermas mediante la siguiente relación:

$$\bar{P} = J_s \delta / (p_h - p_l) \quad A1$$

donde J_s es el flujo de gas que atraviesa la membrana en condiciones de estado estacionario cuando las presiones aplicadas en sus dos caras son p_h y p_l (con $p_l < p_h$). Si el proceso de permeación puede ser descrito mediante el mecanismo de disolución-difusión, J_s se puede obtener de la primera ley de Fick, la cual puede ser escrita en la forma [St72]:

$$J = \frac{-D}{1 - v} \frac{dv}{dx} \quad A2$$

donde J es el flujo local, D es el coeficiente de difusión local mutuo y v es la fracción de volumen local de penetrante, todos ellos en la posición x en la dirección de flujo (perpendicular al área de la membrana). La fracción de volumen de penetrante v se relaciona con la concentración de penetrante c por medio de la expresión:

$$v = A(T)c / [1 + A(T)c] \quad A3$$

donde $A(T) \equiv V/22414$; V es el volumen molar líquido del penetrante puro y 22414 es el número de $\text{cm}^3(\text{STP})$ por mol. Por encima de la temperatura crítica del penetrante, V es una cantidad hipotética, que en este caso puede ser tomada como el volumen crítico. La ecuación A3 se consigue admitiendo que los volúmenes del penetrante y del

polímero son aditivos al mezclarse (exceso de volumen de mezcla cero). El coeficiente de difusión mutuo D se relaciona con el coeficiente de difusión termodinámico D_T mediante:

$$\frac{D}{1-v} = D_T \left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln v} \right)_T \quad \text{A4}$$

Empleando las ecuaciones A4 y A2, el flujo en el estado estacionario puede expresarse como:

$$J_s = \frac{1}{\delta} \int_{v_l}^{v_h} D_T dv \quad \text{A5}$$

donde v_h y v_l son las fracciones de volumen de penetrante disuelto en condiciones de equilibrio en las superficies exteriores de la membrana, las cuales se encuentran a las presiones p_h y p_l , respectivamente.

De acuerdo con el modelo de Fujita, el coeficiente de difusión termodinámico D_T está dado por la expresión [Fu68]:

$$D_T = RTA_d \exp(-B_d/v_f) \quad \text{A6}$$

donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, v_f es la fracción de volumen libre del sistema y A_d y B_d son parámetros característicos. Estos dos últimos dependen del tamaño y de la forma de la molécula de penetrante, y se consideran independientes de la temperatura y de la concentración de penetrante. La ecuación A6 sólo es estrictamente aplicable a polímeros amorfos, sin embargo, su aplicación puede ser extendida a polímeros semicristalinos si se modifica de la siguiente manera [Kr81]:

$$D_T = RTA_d \exp(-B_d/\phi_a v_f) \quad \text{A7}$$

donde ϕ_a es la fracción de volumen amorfo del polímero. La fracción de volumen libre v_f depende de tres variables: la temperatura T , la presión hidrostática p aplicada al sistema penetrante-polímero y la concentración de penetrante v (expresada como una fracción de volumen). Esta dependencia esta representada por la relación [St72]:

$$v_f = v_{fs}(T_s, p_s, 0) + \alpha(T - T_s) - \beta(p - p_s) + \gamma v \quad \text{A8}$$

donde $v_{fs}(T_s, p_s, 0)$ es la fracción de volumen libre del polímero puro ($v=0$) a la temperatura y presión de referencia T_s y p_s , $\alpha [= (\partial v_f / \partial T)_s]$ es el coeficiente de "expansión térmica", $\beta [= -(\partial v_f / \partial p)_s]$ y $\gamma [= (\partial v_f / \partial v)_s]$ es un coeficiente de concentración que cuantifica la efectividad del penetrante para plastificar el polímero. El estado de referencia, denotado por el subíndice s , se toma por conveniencia a la temperatura de transición vítrea T_g del polímero puro a 1 atm de presión hidrostática, esto es $v_{fs}(T_s, p_s, 0) = v_f(T_g, 1 \text{ atm}, 0)$ [Ku83]. En estas condiciones, la ecuación A8 puede ser escrita como:

$$v_f = v_f^*(T) - \beta p + \gamma v \quad \text{A9}$$

con

$$v_f^* = v_f(T_s, p_s, 0) + \alpha(T - T_s) + \beta p_s \quad \text{A10}$$

donde v_f^* representa la fracción de volumen libre del polímero puro a la temperatura T y a $p = 0$. Las ecuaciones A5 y A7-A10 proporcionan la base para la predicción cuantitativa de la permeación a través de membranas poliméricas semicristalinas en función de la temperatura, de la presión, de parámetros característicos del volumen libre (A_d , B_d y γ) y de propiedades del polímero [ϕ_a , $v_f^*(T_g, \alpha)$ y β]. Empleando estas ecuaciones, J_s puede expresarse en términos de los parámetros de volumen libre de la siguiente manera:

$$J_s = \frac{RTA_d}{\delta} \int_{v_i}^{v_h} \exp\left(\frac{-B_d/\phi_a}{v_f^* - \beta p + \gamma v}\right) dv \quad A11$$

Seguendo a Stern, Fang y Frisch [St72], esta ecuación puede ser integrada obteniéndose la siguiente relación para \bar{P} :

$$\bar{P}(p_h, p_l) = \frac{RTA_d B_d}{(p_h - p_l)\gamma} \left(\frac{\exp(-z_h)}{z_h} - \frac{\exp(-z_l)}{z_l} + [E_i(z_h) - E_i(z_l)] \right) \quad A12$$

donde

$$z = B_d/\phi_a v_f = B_d/\left\{ \phi_a [v_f^0(T, p, 0) + \gamma v] \right\} \quad A13$$

$$v_f^0(T, p, 0) = v_f^* - \beta p \quad A14$$

$$E_i(z) = - \int_0^{\infty} \frac{\exp(-z)}{z} dz \quad A15$$

Los valores numéricos de la integral $E_i(z)$ son conocidos, por lo que \bar{P} puede ser calculado de la ecuación A12 si se conocen los parámetros de volumen libre. La fracción de volumen v está relacionada con la presión p del equilibrio de solubilidad a través del coeficiente de solubilidad $S(v) = v/p$.

Cuando la solubilidad del gas en el polímero es suficientemente baja para estar dentro de los límites de validez de la ley de Henry, el coeficiente de solubilidad es una constante [$S(v)=S_0$]. La ecuación A12 puede ser reescrita simplificada de la siguiente manera [St83b]:

$$\ln \bar{P}(p_m) \approx \ln \bar{P}(0) + mp_m \quad A16$$

donde

$$\bar{P}(0) = D(0)S_0 \quad \text{A17}$$

$$D(0) = RTA_d \exp(-B_d/\phi_a v_f^*) \quad \text{A18}$$

$$m = \left[B_d/\phi_a (v_f^*)^2 \right] (-2\beta + \gamma S_0) \quad \text{A19}$$

$\bar{P}(0)$ es el valor de \bar{P} cuando la presión del penetrante es cero, m es una medida de la dependencia con la presión de \bar{P} , $D(0)$ es el coeficiente de difusión para una disolución diluida en el límite de presión del penetrante nula y $p_m = 1/2(p_h + p_l)$ es la presión media sobre la membrana. En aquellos casos en los que la diferencia de presiones entre las superficies exteriores de la membrana $\Delta p (= p_h - p_l)$ se mantenga constante, $\ln \bar{P}$ puede expresarse como una función lineal de p_l :

$$\ln \bar{P}(p_l) = [\ln \bar{P}(0) + m\Delta p/2] + mp_l \quad \text{A20}$$

De la misma manera, cuando $p_h \gg p_l$, \bar{P} está dado por la relación:

$$\ln \bar{P}(p_h) = \ln \bar{P}(0) + mp_h/2 \quad \text{A21}$$

Difusión en múltiples láminas

Consideremos una muestra constituida por múltiples membranas en forma de lámina plana y de área unidad, teniendo por límites los planos $x = 0$ y $x = l$, tal como se muestra en la Figura B1. Dicha muestra está formada por láminas de dos tipos, que denotaremos por las letras A y B, colocadas de forma alterna. El proceso de difusión tiene lugar en la dirección x , y se admite que los coeficientes de difusión en las láminas A y B, denotados como D_A y D_B , son independientes de la concentración.

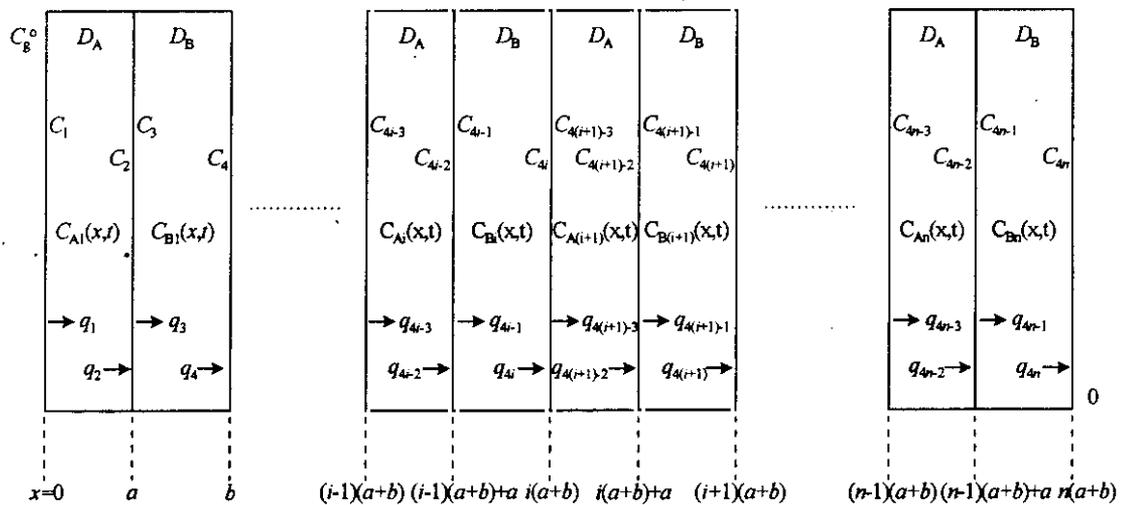


Figura B1. Representación esquemática de una muestra múltiple mostrando la notación empleada para la concentración y para el flujo gaseoso.

Se admite también que el proceso de disolución en las láminas está descrito por la ley de Henry, esto es, $C_A = k_B C_g$ y $C_B = k_B C_g$, de manera que la distribución de gas entre las fases A y B obedecerá la ley de Henry, es decir

$$C_A = \frac{k_A}{k_B} C_B = k C_B \quad \text{B1}$$

Cada par de láminas A-B se numera como 1, 2, 3, ... $n-1$, n , de forma que si hay n de estas parejas, la muestra estará constituida por $2n$ láminas. Las láminas A poseen un espesor a y las de tipo B tienen un espesor b . El espesor de la muestra es, por lo tanto, $l = n(a + b)$.

Se suele admitir que, inicialmente, no hay gas disuelto en la muestra. En consecuencia, una de las condiciones de contorno puede ser escrita como sigue:

$$C_{\alpha\beta}(x,0) = 0, \quad \alpha = A,B \quad \beta = 1,2,\dots,n \quad \text{B2}$$

Otra de las condiciones de contorno que suele imponerse al sistema es que la concentración de gas en $x = 0$, C_g^o , se mantiene constante, de manera que $C(0,t) = C_1 = \text{cte}$; mientras que en $x = l$ la concentración es nula, $C(l,t) = C_{4n} = 0$. La notación empleada para la concentración, C , y para el flujo gaseoso, q , en la superficie de contacto entre cada par de láminas se muestra en la figura.

Por conveniencia, se definirán dos nuevos sistemas de coordenadas, X y X' , cuya relación con el anterior sistema de coordenadas es:

$$X + (i - 1)(a + b) = x \quad \text{B3}$$

$$X' + (i - 1)(a + b) + a = x \quad \text{B4}$$

donde $i = 1, 2, \dots, n$. De manera que

$$X = 0 \text{ cuando } x = (i - 1)(a + b) \quad \text{B5}$$

$$X = a \text{ cuando } x = (i - 1)(a + b) + a \quad \text{B6}$$

y

$$X' = 0 \text{ si } x = (i-1)(a+b) + a \quad \text{B7}$$

$$X' = b \text{ si } x = i(a+b) \quad \text{B8}$$

El transporte en cada una de las láminas está descrito por las leyes de Fick. De forma que, el transporte en la muestra está gobernado por n pares de ecuaciones como las siguientes:

$$\frac{\partial C_{A_i}}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_{A_i}}{\partial x^2} \quad \text{B9}$$

$$\frac{\partial C_{B_i}}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_{B_i}}{\partial x^2} \quad \text{B10}$$

La continuidad del flujo gaseoso, q , en las superficies de contacto entre las láminas nos proporciona n condiciones de contorno de la forma:

$$q_{4i-2} = q_{4i-1} \quad \text{B11}$$

La integración de las $2n$ ecuaciones B9 y B10 con respecto a x dos veces nos proporciona una expresión que, empleando los sistemas de coordenadas definidos en B3 y B4 y ordenando convenientemente, puede ser escrita como:

$$\frac{1}{D_A} \sum_{i=1}^n \int_0^a \int_X \frac{\partial C_{A_i}}{\partial t} dX dX + \frac{k}{D_B} \sum_{i=1}^n \int_0^b \int_{X'} \frac{\partial C_{B_i}}{\partial t} dX' dX' = -\frac{a}{D_A} \sum_{i=1}^n q_{4i-1} - \frac{kb}{D_B} \sum_{i=1}^n q_{4i} + C_1 \quad \text{B12}$$

Si a continuación se excluye la primera de las $2n$ ecuaciones B9 y B10, y se integran las $2n-1$ ecuaciones restantes con respecto a x , se pueden obtener dos útiles relaciones. La primera de ellas es una expresión para q_{4i-1} en función del flujo gaseoso en la superficie de salida, q_{4n} ,

$$q_{4i-1} = q_{4n} + \sum_{m=i+1}^n \int_0^a \frac{\partial C_{A_m}}{\partial t} dX + \sum_{m=i}^n \int_0^b \frac{\partial C_{B_m}}{\partial t} dX' \quad \text{B13}$$

Y la segunda relación que se obtiene es:

$$\sum_{i=1}^n q_{Ai} = \sum_{i=1}^n q_{4i-1} - \sum_{i=1}^n \int_0^b \frac{\partial C_{Bi}}{\partial t} dX' \quad \text{B14}$$

Empleando las últimas tres ecuaciones, se puede obtener la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} q_{4n} = & C_1 \left\{ n \left(\frac{a}{D_A} + \frac{kb}{D_B} \right) \right\}^{-1} \\ & - \left\{ n \left(\frac{a}{D_A} + \frac{kb}{D_B} \right) \right\}^{-1} \left(\frac{1}{D_A} \sum_{i=1}^n \int_0^a \int_X^a \frac{\partial C_{Ai}}{\partial t} dXdX + \frac{k}{D_B} \sum_{i=1}^n \int_0^b \int_{X'}^b \frac{\partial C_{Bi}}{\partial t} dX' dX' \right) \\ & - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\sum_{m=i+1}^n \int_0^a \frac{\partial C_{Zm}}{\partial t} dX + \sum_{m=i}^n \int_0^b \frac{\partial C_{Bm}}{\partial t} dX' \right) + \frac{kb}{D_B} \left\{ n \left(\frac{a}{D_A} + \frac{kb}{D_B} \right) \right\}^{-1} \sum_{i=1}^n \int_0^b \frac{\partial C_{Bi}}{\partial t} dX' \end{aligned} \quad \text{B15}$$

La cantidad de gas que se difunde a través de la muestra en el instante t puede escribirse como:

$$\begin{aligned} J = \int_0^t q_{4n} dt = & C_1 t \left\{ n \left(\frac{a}{D_A} + \frac{kb}{D_B} \right) \right\}^{-1} \\ & - \left\{ n \left(\frac{a}{D_A} + \frac{kb}{D_B} \right) \right\}^{-1} \left(\frac{1}{D_A} \sum_{i=1}^n \int_0^a \int_X^a C_{Ai}(X,t) dXdX + \frac{k}{D_B} \sum_{i=1}^n \int_0^b \int_{X'}^b C_{Bi}(X',t) dX' dX' \right) \\ & - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\sum_{m=i+1}^n \int_0^a C_{Am}(X,t) dX + \sum_{m=i}^n \int_0^b C_{Bm}(X',t) dX' \right) + \frac{kb}{D_B} \left\{ n \left(\frac{a}{D_A} + \frac{kb}{D_B} \right) \right\}^{-1} \sum_{i=1}^n \int_0^b C_{Bi}(X',t) dX' \end{aligned} \quad \text{B16}$$

Para valores elevados de t , Q_t tiende a aproximarse a una línea recta, de cuya ecuación puede obtenerse el valor del time-lag, L ,

$$\begin{aligned} L = & \frac{1}{C_1} \left(\frac{1}{D_A} \sum_{i=1}^n \int_0^a X C_{Ai}(X) dX + \frac{k}{D_B} \int_0^b X' C_{Bi}(X') dX' \right) \\ & + \frac{1}{C_1} \left[\left(\frac{a}{D_A} + \frac{kb}{D_B} \right) \sum_{i=1}^n \left\{ \sum_{m=i+1}^n \int_0^a C_{Am}(X) dX + \sum_{m=i}^n \int_0^b C_{Bm}(X') dX' \right\} - \frac{kb}{D_B} \sum_{i=1}^n \int_0^b C_{Bi}(X') dX' \right] \end{aligned} \quad \text{B17}$$

$$C_{A_i}(X) = C_1 \left\{ \left[1 - \frac{(i-1)}{n} \right] - \frac{D_B X}{n(aD_B + kbD_A)} \right\} \quad \text{B18}$$

$$C_{B_i}(X') = C_1 \left\{ \frac{bD_A}{n(aD_B + kbD_A)} \left(1 - \frac{X'}{b} \right) + \frac{1}{k} \left(1 - \frac{i}{n} \right) \right\} \quad \text{B19}$$

Resolviendo las integrales de la ecuación B17, así como las series finitas que contiene, se puede obtener, finalmente, la expresión para el time lag L

$$L = \frac{aD_B + kbD_A}{6D_A D_B} (n^2 - 1) \left(a + \frac{b}{k} \right) + \frac{a^3 D_B^2 + kb^3 D_A^2 + 3abD_A D_B (ak + b)}{6D_A D_B (aD_B + kbD_A)} \quad \text{B20}$$

la cual, teniendo en cuenta que $(a+b)n = l$, puede ser rescrita como

$$L = \frac{v_A D_B + kv_B D_A}{6D_A D_B} \left(v_A + \frac{v_B}{k} \right) l^2 \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) + \frac{l^2}{n^2} \frac{v_A^3 D_B^2 + kv_B^3 D_A^2 + 3v_A v_B D_A D_B (kv_A + v_B)}{6D_A D_B (v_A D_B + kv_B D_A)} \quad \text{B21}$$

Esta última expresión, de carácter general, permite relacionar el time-lag con las características geométricas y las propiedades de transporte de las láminas individuales.

Bibliografía

[Am64] Van Amerongen, G. J. (1964)

Rubber Chem. Technol., **37**, 1065.

[As63] Ash, R.; Barrer, R. M. y Petropoulos, J. (1963)

Br. J. Appl. Phys., **14**, 854.

[As65] Ash, R.; Barrer, R. M. y Palmer, D. G. (1965)

Br. J. Appl. Phys., **16**, 873.

[As75] Assink, R. A. (1975)

J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **13**, 1665.

[Ba48] Barrer, R. M. y Skirrow, G. (1948)

J. Polym. Sci., **3**, 549, 564.

[Ba51] Barrer, R. M. (1951)

Diffusion in and through Solids

Macmillan Cambridge University Press, London.

[Ba57] Barrer, R. M. (1957)

J. Phys. Chem., Wash., **61**, 178.

[Ba63] Barrie, J. A.; Levine, J. D.; Michaels, A. S. y Wong, P. (1963)

Trans. Faraday Soc., **59**, 869.

- [Ba74] Barrer, R. M. (1974)
Permeability of Plastic, Films and Coatings
Hopfenberg, H. B. Ed. New York, London Plenum.
- [Ba84] Barrer, R. M. (1984)
J. Memb. Sci., **18**, 25.
- [Be63] DiBenedetto, A. T. (1963)
J. Polym. Sci. A, **1**, 3477.
- [Be64] DiBenedetto, A. T. y Paul, D. R. (1964)
J. Polym. Sci. A, **2**, 1001.
- [Bl60] Blyholder, G. y Prager, S. (1960)
J. Phys. Chem., **64**, 702.
- [Bo54] Bondi, A. (1954)
J. Phys. Chem., **58**, 929.
- [Bo64] Bondi, A. (1964)
J. Phys. Chem., **68**, 411.
- [Bo85] Boyd, R. H. (1985)
Polymer, **26**, 323, 1123.
- [Br59] Brandt, W. W. (1959)
J. Phys. Chem., Was., **63**, 1080.
- [Br86] O'Brien, K. C.; Koros, W. J. y Barbari, T. A. (1986)
J. Memb. Sci., **29**, 229.

[Ca56] Carman, P. C. (1956)

Flow of Gases through Porous Media

Butterworths, London.

[Ca59] Carslaw, H. S. y Jaeger, J. C. (1959)

Conduction of Heat in Solids

2nd. Edn. Oxford : Clarendon Press.

[Ch79] Chan, A. H. y Paul, D. R. (1979)

J. Appl. Polym. Sci., **24**, 1539.

[Cl87] Clas, S. D.; McFaddin, D. C. y Russel, K. E. (1987)

J. J. Polym. Sci. : B Polym. Sci., **25**, 1057.

[Co59] Cohen, M. H. y Turnbull, D. (1959)

J. Chem. Phys., **31**, 1164.

[Co95] Compañ, V.; Ribes, A.; Díaz-Calleja, R. y Riande, E. (1995)

Polymer, **36**, 323.

[Cr67] McCrum, N. G.; Read, B. E. y Williams, G. (1967)

Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids

Wiley, Londres.

[Cr68] Crank, J. y Park, G. S. (1968)

Diffusion in Polymers

Crank, J. y Park, G. S., Eds. Academic Press, New York.

[Cr75] Crank, J. (1975)

The Mathematics of Diffusion

2nd Edn., Clarendon, Oxford.

[Da20] Daynes, H. A. (1920)

Proc. Roy. Soc. A, **97A**, 286.

[De85] Desper, C. R.; Schneider; Jasinski, J. P. y Lin, J. S. (1985)

Macromolecules, **18**, 2755.

[Fl84] Flory, P. J.; Youn, D. Y. y Dill, K. A. (1984)

Macromolecules, **17**, 862.

[Fr59] Frisch, H. L. (1959)

J. Phys. Chem., Wash., **63**, 1249.

[Fr80] Frisch, H. L. (1980)

Polym. Eng. Sci., **20**, 2.

[Fr81] Frisch, H. L. y Stern, S. A. (1981)

Ann. Rev. Mater. Sci., **11**, 523.

[Fr83] Frisch, H. L. y Stern, S. A. (1983)

CRC Crit. Rev. Solid. State Mater. Sci., **11**, 123.

[Fr85] Fredrickson, G. H. y Helfand, E. (1985)

Macromolecules, **18**, 2201.

[Fu61] Fujita, H. (1961)

Fortschr. Hochpolym. Forsch., **3**, 1.

[Fu68] Fujita, H. (1968)

Diffusion in Polymers

Crank, J. y Park, G. S., Eds. Academic Press, New York.

[Ga70] Gantzel, P. K. y Merten, U. (1970)

Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., **9**, 331.

[Gr66] Graham, T. (1866)

Philos. Mag., **32**, 401.

[Gr92] Greenfield, M. L. y Theodoru, D. T. (1992)

Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., **33**, 689.

[Gu92] Guser, A. A. y Suter, V. W. (1992)

Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., **33**, 631.

[Ha70] Haward, R. N. (1970)

J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem., **C4(2)**, 191.

[Ho85] Holden, P. S.; Orchard, G. A. J. y Ward, I. M. (1985)

J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **23**, 709.

[Ja50] Jaeger, J. C. (1950)

Q. Jl. Mech. Appl. Math., **8**, 187.

[Jo52] Jost, W. (1952)

Diffusion in Solids, Liquids, Gases

New York. Academic.

[Jo87] Jordan, S. M.; Koros, W. J. y Fleming, J. K. (1987)

J. Memb. Sci., **30**, 191.

[Ke85] Kesting, R. E. (1985)

Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective

Wiley-Interscience Ed., New York.

- [Ke93] Kesting, R. E. y Fritzsche, A. K. (1993)
Polymeric Gas Separation Membranes
Wiley-Interscience Ed., New York.
- [Kh85] Khanna, Y. P.; Turi, E. A.; Taylor, T. J.; Vickroy, V. V. y Abbott, R. F. (1985)
Macromolecules, **18**, 1302.
- [Ki91] Kip, B. J.; van Eijk, M. C. P. y Meier, R. J. (1991)
J. Polym. Sci., **B29**, 99.
- [Kl85] Kloczkowski, A. y Mark, J. E. (1985)
J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., **27**, 1663.
- [Ko81] Koros, W. J.; Chern, R. T.; Stannett, V. y Hopfenberg, H. B. (1981)
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **19**, 1513.
- [Ko87] Koros, W. J. y Chern, R. T. (1987)
Handbook of Separation Process Technology
Rousseau, R. W. Ed., Wiley, New York, N. Y.
- [Ko89] Koros, W. J. y Hellums, M. W. (1989)
Transport Properties, Encyclopedia of Polymer Science
2nd Edn., Wiley-Interscience Publishers, New York, N. Y. Supplement Volume.
- [Ko91] Koros, W. J. y Walker, D. R. B. (1991)
Polym. J. (Japan), **23**, 481.
- [Ko93] Koros, W. J. y Fleming, G. K. (1993)
Membrane, **83**, 1.
- [Ku83] Kulkarni, S. S. y Stern, S. A. (1983)
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **21**, 441.

[Li69] Li, N. N. y Long, R. B. (1969)

AIChE, **15**, 73.

[Li93] Lide, D. R. (1993)

CRC Handbook of Chemistry and Physics

73rd Ed., CRC Press. London.

[Lo62] Loeb, S. y Sourirajan, S. (1962)

Adv. Chem. Ser., **38**, 117.

[Lo65] Long, R. B. (1965)

Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **4**, 445.

[Ma88] La Mantia, F. P.; Valenza, A. y Acierno, D. (1988)

Polym. Eng. Sci., **28**, 90.

[Me54] Meares, P. (1954)

J. Am. Chem. Soc., **76**, 3415.

[Mi31] Mitchell, J. K. (1831)

Phyladelphia J. Med. Sci., **13**, 401.

[Mi61] Michaels, A. S. y Bixler, H. J. (1961)

J. Polym. Sci., **50**, 393, 413.

[Mi64] Michaels, A. S.; Bixler, H. J. y Fein, H. L. (1964)

J. Appl. Phys., **35**, 3165.

[Mü91] Müller-Plathe, F. (1991)

Macromolecules, **24**, 6475.

[Mu92] Mulder, M. (1992)

Basic Principles of Membrane Technology

Kluwer Academic Publishers. Dordrecht.

[No89] Noid, D. W. y Pfeffer, G. A. (1989)

J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **27**, 2321.

[Pa65] Paul, D. R. y DiBenedetto, A. T. (1965)

J. Polym. Sci. C, **10**, 7.

[Pa76] Paul, D. R. y Koros. W. J. (1976)

J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **14**, 675.

[Pa79] Pace, R. J. y Datyner, A. (1979)

J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **17**, 437, 1675.

[Pa79b] Paul, D. R. (1979)

Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **83**, 294.

[Pa81] Paul, D. R. y Morel, G. (1981)

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology

Vol. 15, 3rd Ed., Wiley, New York, N. Y..

[Pa93] Pant, P. V. K. y Boyd, R. H. (1993)

Macromolecules, **26**, 679.

[Pe67] Peterlin, A.; Williams, J. L. y Stannett, V. (1967)

J. Polym. Sci. A-2, **5**, 957.

[Pe70] Petropoulos, J. H. (1970)

J. Polym. Sci., Part A-2, **8**, 1979.

[Pf90] Pfeffer, G. A. y Noid, D. W. (1990)

Macromolecules, **23**, 2573.

[Po84] Popli, R.; Glotin, M. y Mandelkern, L. (1984)

J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **22**, 407.

[Ro54] Rogers, C. E.; Buritz, R. S. y Alpert, D. (1954)

J. Appl. Phys., **25**, 868.

[Ro60] Rosen, B. (1960)

J. Polym. Sci., **47**, 19.

[Ro91] Robson, L. M. (1991)

J. Memb. Sci., **62**, 165.

[Sa85] Saini, D. R. y Shenoy, V. (1985)

Polymer Comm., **26**, 50.

[Sh79] Shimizu, Y.; Akabane, H.; Tanioka, A.; Miyasaka, A. y Ishiwaka, K. (1979)

J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **17**, 1495.

[Sh89] Shah, V. M.; Stern, S. A. y Ludovice, P. J. (1989)

Macromolecules, **22**, 4660.

[Se89] Seoane, B. (1989)

Lecciones de Física. UCM.

[Sl39] Slater, J. C. (1939)

Introduction to Chemical Physics

McGraw Hill, N. Y..

[Sm92] Smith, E.; Mulder, M. H. V.; Smolders, C. A.; Karrembeld, H.; van Eerden, J. y Feil, D. (1992)

J. Memb. Sci., **73**, 247.

[So92] Sok, R. M. y Berendsen, H. J. C. (1992)

Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., **33**, 641.

[Sr93] Sreenivasan, K. (1993)

J. Polym. Sci. B Polym. Phys., **31**, 1083.

[St65] Stern, S. A.; Sinclair, T. F.; Gareis, P. J.; Vahldieck, N. P. y Mohr, P.H. (1965)

Ind. Eng. Chem., **57**, 49.

[St71] Stern, S. A.; Fang, S. M. y Jobbins, R. M. (1971)

J. Macromol. Sci. Phys., **B5(1)**, 41.

[St72] Stannett, V.; Hopfenberg, H. B. y Petropoulos, J. H. (1972)

Macromolecular Science

Vol. 8, Bawn, C. E. H. Ed., Butterworths. London

[St81] Stern, S. A. y Frisch, H. L. (1981)

Ann. Rev. Matter, Sci., **11**, 523.

[St83] Stern, S. A.; Kulkarni, S. S. y Frisch, H. L. (1983)

J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **21**, 467.

[St83b] Stern, S. A.; Mauze, G. R. y Frisch, H. L. (1983)

J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **21**, 1275.

[St86] Stern, S. A.; Sampat, S. R. y Kulkarni, S. S. (1986)

J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys., **24**, 2149.

[St90] Stern, S. A. y Trohalaki, S. (1990)

ACS Symp. Ser., **423**, 22.

[St94] Stern, S. A. (1994)

J. Memb. Sci., **94**, 1.

[Th85] Theodoru, D. N. y Suter, V. W. (1985)

Macromolecules, **18**, 1467.

[Tr91] Trohalaki, S.; Rigby, D.; Kloczkowski, A.; Mark, J. E. y Roe, R. J. (1991)

Computer Simulation of Polymers

Roe, R. J. Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J..

[Tr92] Trohalaki, S.; Kloczkowski, A.; Mark, J. E. y Roe, R. J. (1992)

Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., **33**, 629.

[Vi65] Vieth, W.R. y Sladek, K. J. (1965)

J. Coll. Sci., **20**, 1014.

[Vi69] Vieth, W. y Wuerth, W. F. (1969)

J. Appl. Polym. Sci., **13**, 685.

[Vr76] Vrentas, J. S. y Duda, J. L. (1976)

Macromolecules, **4**, 785.

[Vr86] Vrentas, J. S. y Duda, J. L. (1986)

Encyclopedia of Polymer Science and Engineering

Vol. 5 2nd Ed., Wiley, New York, N. Y.

[Wa76] Ward, W. J.; Browall, W. R. y Salemme, R. M. (1976)

J. Memb. Sci., **1**, 99.

[Wo86] Wool, R. P.; Bretzlaff, R. S.; Li, B. Y.; Wang, C. H. y Boyd, R. H. (1986)
J. Polym. Sci. B, **24**, 1039.

[Wr79] von Wroblewski, S. (1879)
Wied. Ann., **8**, 29.

[Ya71] Yasuda, H. y Lamaze, C. E. (1971)
J. Macromol. Sci. Phys., **B5(1)**, 111.

[Ya89] Yamamoto, T.; Shibayama, M. S. y Nomura, S. (1989)
Polym. J., **21**, 895.