



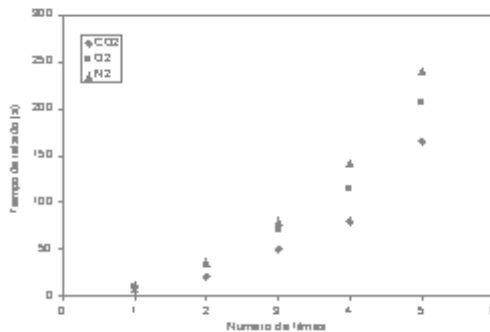
# Universitat "JAUME I"

## Castelló de la Plana

$$D = RTA_d \exp\left(\frac{B_d}{\phi_a v_f}\right)$$

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

**Efecto del templado sobre la permeación de gases a través de filmes de polietileno lineal de baja densidad obtenidos por coextrusión**



$$S = \frac{c}{p} = S_D + \frac{C_H \cdot b}{1 + bp}$$

$$Q(t) = \frac{D c_a}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right)$$

$$j = -D \frac{dc_D}{dx}$$

**TESIS DOCTORAL**  
**presentada por:**  
**ANDREU ANDRIO I BALADO**

**Departament de Ciències Experimentals**



Universitat

Jaume I

**DR. VICENTE COMPAÑ MORENO**, profesor titular de Física Aplicada del Departament de Ciències Experimentals de la Universitat JAUME I de Castelló de la Plana

**CERTIFICO:**

Que don **ANDREU ANDRIO I BALADO**, licenciado en Ciencias Físicas por la Universidad de Valencia, ha realizado bajo mi dirección el trabajo titulado:

**EFFECTO DEL TEMPLADO SOBRE LA PERMEACIÓN DE GASES A TRAVÉS DE FILMES DE POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD OBTENIDOS POR COEXTRUSIÓN**

El cual queda recogido en la presente Memoria, y constituye su tesis doctoral para optar al grado de Doctor en Física. El trabajo ha sido realizado en el Departament de Ciències Experimentals de la Universitat JAUME I.

Y para que así conste, a los efectos legalmente previstos, firmo el presente certificado, en Castelló de la Plana, a dos de junio de mil novecientos noventa y ocho.

## AGRADECIMIENTOS

---

*Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Vicente Compañ Moreno, quien ha sido, más que un director de tesis, un amigo durante estos últimos años.*

*Un especial reconocimiento a la Dra. María Lidón López Peris por su paciente labor, tanto dentro como fuera de nuestros laboratorios.*

*También al Dr. Evaristo Riande y al Dr. Julio Guzmán por su grata acogida y sus sabios consejos durante mi estancia en el Instituto de Polímeros del C.S.I.C.. Igualmente que a Pablo, M<sup>a</sup> Fe, Cristina y demás investigadores de este instituto, que me ofrecieron su amistad desde mi estancia en Madrid.*

*I wish to thank Dr. Paul and his students for their help during my stay in Texas.*

*Quiero también expresar mi gratitud al Dr. Vicente Aguilera, al Dr. Patricio Ramirez y a Antonio Alcaraz por su continuo apoyo y ayuda.*

*Extiendo el agradecimiento a los restantes miembros del Departamento por la grata relación de la que siempre he disfrutado.*

*Doy también gracias al Dr. Antonio López con quien hemos llevado tantos proyectos a buen término.*

---

---

*Deseo hacer también mención del Dr. Torben Smith quien fue una inspiración constante durante los años que pasó en nuestra universidad.*

*Hay que agradecer también la financiación de todo el trabajo al Ministerio de Educación y Cultura.*

*Així mateix a Carmen per la seua col·laboració en l'elaboració d'aquesta Memòria.*

*Finalment als meus pares per la contínua ajuda prestada en els meus estudis des del principi fins a la pròpia realització d'aquesta Memòria.*

*A la meua família:  
Andreu i Rosa  
Vicent i Pau*

---

## **Introducción**

La química orgánica, aplicada a la ciencia de polímeros, ofrece la posibilidad de preparar monómeros y sus correspondientes polímeros sin más limitación que la impuesta por la reactividad de las moléculas y por la termodinámica de las reacciones químicas. La aportación desde otras ciencias, como la física, para entender el conocimiento de su estructura atómica y molecular ha posibilitado el estudio no sólo de la reactividad de las especies químicas, sino también, y muy especialmente, de las propiedades de los materiales resultantes.

Una de las características básicas de los polímeros es que una o varias estructuras químicas se repiten a lo largo de la cadena molecular; de aquí su nombre que proviene del griego poli (varios) y meros (unidades). Estrictamente hablando un polímero es una macromolécula, aunque la afirmación inversa puede no ser cierta.

Desde el punto de vista químico cabe afirmar que no existen diferencias entre los polímeros y las moléculas de bajo peso molecular o monómeros. Las leyes de la valencia, ángulos, longitudes de enlace, así como la reactividad química de los grupos funcionales, son similares en monómeros y en polímeros. Lo que confiere características especiales a estos últimos es su gran tamaño molecular. Es precisamente la considerable longitud molecular, y no otra propiedad, la responsable de que la naturaleza utilice los polímeros, y otras macromoléculas, en procesos esenciales para la vida. Por ejemplo, en macromoléculas se encuentra impreso el código genético de los seres vivos, macromoléculas son las proteínas, y también lo es la celulosa, el elemento estructural de las plantas. Así mismo polímeros son las fibras tanto naturales (seda, lana, algodón, etc.) como las artificiales (tergal, nilón, orlón, etc.) que utilizamos en nuestra vestimenta. De polímeros están hechas las ruedas de los coches, aviones, etc., los envases de abonos, los plásticos que se utilizan en los invernaderos y plantaciones temporales, los embalajes de los productos de alimentación, los aislantes de los cables eléctricos, las tuberías y mangueras, y un largo etcétera.

Se utilizan también membranas poliméricas en procesos de ósmosis inversa para depurar aguas salobres, en separación de gases, en la diálisis como sustitución renal, etc. También se utilizan los polímeros en

los implantes de órganos artificiales, en prótesis endógenas, en hilos de sutura, en lentes de contacto y materiales ópticos, para la dosificación de medicamentos, así como en la fabricación de marcapasos, en lentes intraoculares, etc. En conclusión, podemos decir que prácticamente no existe ninguna actividad en la que las macromoléculas no jueguen un papel importante.

La aplicabilidad de una membrana polimérica a un determinado proceso industrial viene caracterizada, básicamente, por sus propiedades físico-químicas. En este sentido, los materiales poliméricos se diseñan en función del comportamiento que se quiere obtener. Éstos están constituidos por la unión química (mediante enlaces covalentes) de cientos, miles e incluso millones de unidades estructurales, que conferirán a los materiales obtenidos unas propiedades específicas. Estas propiedades dependen del tipo de átomos que formen dicha unidad, de su número, de su distribución espacial, de la clase de fuerzas inter e intramoleculares, etc. Una buena conjunción de estas propiedades posibilitará su utilidad a los polímeros en aplicaciones preestablecidas.

Especial interés merecen, a nivel industrial, los copolímeros y polímeros de las olefinas, concretamente del etileno y del propileno. Estos materiales, están siendo los más utilizados en la mayoría de las aplicaciones indicadas anteriormente.

Existen dos clases fundamentales de polietilenos: los de baja densidad (LDPE) y los de alta densidad (HDPE), aunque entre ellos existe una gran variedad de tipos. Los procedimientos de obtención también son distintos y sus propiedades físico-químicas difieren notablemente como consecuencia de la diferencia de estructura molecular. La propiedad que más determina el uso de un polímero es el tamaño molecular, ya que de éste depende una propiedad tan importante como la elasticidad. Así, por ejemplo, el polietileno empleado en la industria del embalaje tiene un peso molecular del orden de 100.000 g/mol, pero el polietileno utilizado en prótesis endógenas usadas en cirugía ortopédica puede alcanzar el valor de 3.000.000 g/mol. Un polietileno convencional no es apto para este último fin ya que éste fluiría en condiciones normales de uso.

Se ha comprobado que el solapamiento de los dominios moleculares produce una estructura reticular en la que las cadenas moleculares están fuertemente entrelazadas. Cuanto mayor es el peso molecular, tanto mayor es el número de moléculas que comparten el mismo dominio y, como resultado, mayor es la densidad de

entrelazamiento. Este último factor conduce a una mejora de las propiedades mecánicas del sistema. Los polímeros de peso molecular elevado son fuertemente elásticos por encima de la temperatura de transición vítrea, y si el sistema no se encuentra lejos de dicha temperatura puede estar bajo la acción de una fuerza de cizalla considerable sin que se produzca flujo durante un tiempo relativamente largo.

En polímeros semicristalinos coexisten zonas amorfas y cristalinas, actuando los pequeños cristales como puntos de entrecruzamiento que impiden el deslizamiento de unas cadenas sobre otras bajo la acción de fuerzas de cizalla. De aquí que la deformación de tales sistemas sea eminentemente elástica a temperaturas inferiores a la de fusión de dichos cristales. A temperaturas superiores a las de fusión de los cristales, los polímeros semicristalinos presentan una deformación viscosa importante.

De todo lo que antecede, se infiere que la preparación de membranas con buenas propiedades mecánicas requerirá partir de polímeros de peso molecular elevado, ya que, de esta forma, un número importante de cadenas moleculares compartirán el mismo dominio se formarán entrelazamientos físicos, y consecuentemente se mejorarán sus propiedades mecánicas. Si además se pretende que las membranas sean transparentes, el polímero deberá ser isotrópico, es decir, amorfo.

Las macromoléculas en estado amorfo no se encuentran fuertemente empaquetadas, sino que disponen de un espacio no ocupado denominado *volumen libre*. Este volumen, por encima de la temperatura de transición vítrea, es lo suficientemente grande para que los segmentos moleculares, dentro de cada cadena, cambien cooperativa y continuamente de estados conformacionales. A temperaturas inferiores a la de transición vítrea el volumen se ve reducido, aunque los sistemas aun presentan un exceso de volumen con respecto al correspondiente a la misma temperatura en estado líquido. Esta reducción se debe al hecho de que los segmentos moleculares quedan *congelados*, quedando así más empaquetados. Como resultado, el sistema vítreo experimenta con el tiempo una densificación denominada *envejecimiento físico*. Podemos decir que el envejecimiento físico proporciona una economía de volumen, las cadenas apenas se mueven. Consiguientemente la difusión de pequeños átomos o moléculas gaseosas queda drásticamente reducida en comparación con la difusión que tiene lugar a temperaturas superiores a la de transición vítrea.

El transporte de un gas a través de una membrana requiere, en primer lugar, de una disolución de éste en la misma. Esta característica está estrechamente relacionada con el volumen libre, de modo que la solubilidad de un gas a través de una membrana disminuye cuando la membrana pasa de un estado viscoelástico al estado vítreo. Por otra parte, dado que los movimientos moleculares promueven la formación de espacio libre a través del cual las moléculas se difunden, el transporte de gases en membranas estará controlado por la solubilidad y por la difusión.

Desde el punto de vista macroscópico, el mecanismo de difusión de un gas a través de una membrana homogénea está suficientemente estudiado, si sólo se considera el transporte mediante las leyes de Fick. Por el contrario, si se trata de membranas no homogéneas, el problema se complica al existir una dependencia con la concentración y con la posición [Cr75].

En términos microscópicos, los mecanismos de difusión han sido pobremente entendidos. Todos los intentos se han centrado en explicar la difusión ya sea por encima o por debajo de la temperatura de transición vítrea. En dicho sentido, suelen clasificarse los modelos como: moleculares o modelos de volumen libre, y los que estudian el transporte utilizando el modo dual de sorción. Los primeros suelen aplicarse a temperaturas superiores a  $T_g$ , y los segundos cuando el polímero se encuentra por debajo de ésta.

Fue Graham, en 1866, quien postuló que los mecanismos de difusión de un gas a través de una membrana eran semejantes a los procesos de disolución-difusión que aparecen en la disolución de un soluto en un disolvente. En un primer paso, el gas se disuelve en la membrana, a continuación se difunde a través de sus huecos, y finalmente la abandona por la cara opuesta [Gr66].

Von Wroblewski, en 1879, analizando el comportamiento experimental de la permeación de gases a través de distintas membranas poliméricas estudiadas por otros investigadores, introdujo el concepto de *coeficiente de permeabilidad*, definiéndolo como el flujo de gas, que por unidad de presión y en estado estacionario, atraviesa un espesor unidad de membrana, en la dirección normal a ella. Esta definición es válida cuando el gas satisface la ley de Henry [Wr79].

Wroblewski comprobó que el coeficiente de permeabilidad era igual al producto de los coeficientes de solubilidad y difusión ( $P = D S$ ) cuando



el proceso de la difusión está descrito por la ley de Fick y además el coeficiente de difusión es independiente de la concentración.

Posteriormente Barrer [Ba48] desarrolló el método del tiempo de retardo y proporcionó un gran impulso a la interpretación del mecanismo de los procesos difusionales. Más adelante, desarrolló su teoría de la zona de activación, en la cual se proporciona una interpretación estadística al proceso de difusión. Para ello demostró que la difusión en materiales elastoméricos era un proceso activado térmicamente, de modo que el transporte sólo tiene lugar cuando las condiciones energéticas locales son las apropiadas para que la molécula encuentre la separación necesaria entre las cadenas del polímero y así, por medio de saltos y serpenteando, pueda ésta atravesar de parte a parte la membrana [Ba57].

Anteriormente hemos indicado que los procesos difusionales están condicionados por el estado físico del polímero: cristalinidad, estado vítreo o amorfo (viscoso), orientación de sus segmentos, etc. En este sentido, los modelos moleculares se basan en el análisis de los desplazamientos específicos de las moléculas penetrantes en las cadenas poliméricas. Para ello establecen fuerzas intermoleculares y analizan la interacción gas-polímero. Estos modelos presentan gran complejidad, y no están bien sustentados, pues su comprobación experimental no se ha hecho efectiva. Es el caso del modelo de Pace y Datyner [Pa79].

Por el contrario, los modelos de volumen libre y de transporte dual son modelos fenomenológicos. Están basados en que el proceso difusional está condicionado por el tamaño de la molécula permeante y la movilidad molecular que presentan las cadenas que integran el polímero. En estos modelos no se lleva a cabo una descripción microscópica de la interacción molécula-polímero, sino que se relaciona el coeficiente de difusión con el volumen libre, basándose, generalmente, en consideraciones estadísticas.

Uno de los modelos más simples de volumen libre fue propuesto por Fujita en 1961, y su validez ha sido comprobada para sistemas formados por vapores orgánicos o gases y polímeros en estado elastomérico. Éstos muestran una gran dependencia del coeficiente de difusión con la concentración y la temperatura [Fu61].

Una extensión del modelo de volumen libre de Fujita fue realizada por Stern y colaboradores [St83a], [St83b], [St86]. En ella se da una buena descripción cuantitativa de la difusión del gas y del coeficiente de

permeabilidad, en función de la concentración en polímeros elastoméricos. Además, posteriormente desarrollaron el modelo para aplicarlo en el estudio de mezclas binarias.

Otra extensión del modelo de volumen libre fue la desarrollada por Vrentas y Duda [Vr77]. Dichos investigadores, partiendo del modelo de Fujita y utilizando la relación de Bearman entre el coeficiente de difusión mutuo y el de fricción, analizaron el comportamiento de la difusión de vapores orgánicos en polímeros vítreos [Vr86].

Es importante destacar que, si la absorción de gas supone principalmente interacciones entre el gas y el polímero, el proceso difusional está condicionado por el tamaño de la molécula permeante y la movilidad molecular del mismo. En este sentido, las características difusionales, que presentan los polímeros vítreos, están principalmente influenciadas por su propia estructura. Una de las descripciones fenomenológicas del transporte de gases en este tipo de polímeros lo proporciona el modelo dual de sorción.

Este modelo se basa en la suposición de que el gas se disuelve en la matriz polimérica mediante dos contribuciones [Ba58]:

a.- Disolución simple del gas en el polímero, representada por la ley de Henry.

b.- Sorción del gas en las cavidades del polímero, representada por la ecuación de Langmuir.

En ambas regiones la teoría supone que la molécula penetrante se difunde con distintas movilidades, existiendo una inmovilización completa en el dominio de Langmuir. Por ello, el flujo de gas a través de la muestra viene expresado en función de la fuerza de arrastre que lo produce, en este caso, el gradiente de concentraciones o de presiones [Pa76], [Pa79], [Pe70].

Este modelo expresa, de modo satisfactorio, la relación entre la fuerza impulsora (diferencia de presiones) con los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad.

Petropoulos [Pe70] propone un modelo semejante basándose en gradientes de potencial químico, definiendo el flujo de gas que pasa a través de la membrana en función de este potencial.

Posteriormente se han realizado por diferentes investigadores [Hi90], [Ma82], [Ma84] generalizaciones del modelo dual de transporte.

Todos ellos centran sus estudios en la suposición de una dependencia del coeficiente de difusión con la concentración y, en el establecimiento de diferentes tipos de movilidades en las regiones del polímero que considera esta teoría. También ha sido aplicado en el estudio de mezclas gaseosas [Ko81], [Ho74]. En este sentido, podemos decir que este modelo sólo es aplicable en los casos en los que el polímero no se encuentra plastificado por el gas. Asimismo, el proceso de transporte está controlado por la difusión y, por tanto, por el mecanismo de relajación de las cadenas poliméricas. Surge entonces, la necesidad de establecer correlaciones entre el transporte y la microestructura de la membrana cristalina.

Actualmente los avances en el estudio del transporte y su relación con la estructura química del polímero se centran en las mejoras que, gracias a la utilización de los ordenadores, se han podido lograr en la simulación de las microestructuras poliméricas. Por ello, podemos decir, que los primeros resultados en microestructuras de polímeros sencillos se deben a Theodorou y Suter [Te85]. En la actualidad, es posible simular estructuras poliméricas complejas mediante la aplicación de técnicas de dinámica molecular [Sh89].

En estas técnicas se idealiza el gas objeto de análisis por medio de esferas densas de diferentes diámetros. La mayoría de aplicaciones desarrolladas hasta ahora se han efectuado con elastómeros, por ejemplo, en polietilenos [Pa93], en polipropileno [Mü91] y en polidimetilsiloxano [So92].

Las numerosas aplicaciones industriales que tienen las técnicas de separación de gases y vapores a través de membranas hacen que estos últimos años muchos investigadores hayan focalizado sus estudios en el análisis de la permselectividad en diferentes tipos de membranas. Éstos han centrado su observación en el efecto de la composición de la mezcla, el comportamiento de la membrana y de su resistencia, así como posibles efectos de plastificación. En este sentido Nakagawa [Na89], ha analizado el comportamiento de la mezcla  $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$  en membranas formadas por poli(1-(trimetilsilil)-1-propino) y el efecto que tiene la adición a la membrana de poli(dimetilsiloxano) o poli(trifluorpropilmetilsiloxano). Koros y sus colaboradores [Ko91] han establecido criterios de selección de membranas para su uso. En concreto, han analizado el comportamiento de la separación de gases por membranas formadas por compuestos de

poliamidas, policarbonatos y polipirrolones, discutiendo los resultados en términos de interacción gas-polímero y permselectividad.

Gracias a todos estos investigadores, y a muchos otros, en la actualidad los procesos de separación de gases que emplean tecnología de membranas cubren, entre otros, los siguientes campos: disminución de vapores orgánicos en aire, deshidratación de aire y de gas natural, separación de alcanos y olefinas, enriquecimiento en O<sub>2</sub> de aire, desalinización de agua por osmosis inversa.

Debido a las buenas propiedades mecánicas, especialmente su excelente respuesta al estiramiento, flexibilidad, gran resistencia al desgarro y buenas características de procesabilidad, los filmes de polietileno lineal de baja densidad preparados por coextrusión presentan una extensa variedad de usos, fundamentalmente en las industrias de embalajes.

Las buenas propiedades mecánicas de los filmes se producen como consecuencia de la naturaleza copolimérica del LLDPE (polietileno lineal de baja densidad), que hace posible la preparación de unos filmes, combinando la relativamente baja cristalinidad y una moderada orientación. Debido a que estos filmes son básicamente empleados en el empaquetamiento de comidas y su almacenaje, el estudio de las características difusivas de los gases, especialmente N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> tiene un gran interés, siendo éste uno de los motivos que nos ha llevado al desarrollo de esta tesis doctoral.

Diferentes investigadores ([Mi61], [Mi59] y [My58]) habían sugerido que el transporte de gases en filmes de polietilenos semicristalinos se da exclusivamente a través de la fase no-cristalina, así que las regiones cristalinas actúan de barreras físicas que impiden el flujo de gases. Este hecho permite relacionar la fracción de volumen libre con la fracción de la fase amorfa del film de polietileno.

Anteriores estudios, llevados a cabo en polietilenos semejantes, se han centrado en la interpretación del espectro de relajación mecánica, en el intervalo de temperaturas sobre el que se ha estudiado la difusión de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. El interés se centraba en comparar los cambios que aparecen en el análisis mecánico y en las medidas de permeación, [Co95], [Co96a], [Co96b]. En otros trabajos, se han relacionado los efectos termomecánicos y difusivos en los filmes de LLDPE sujetos a

estiramiento longitudinal (en la dirección de procesamiento), y transversal (normal a éste) [Co96b], [Ga97a].

En la presente memoria nos vamos a centrar en el estudio de la dependencia de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad aparentes con la temperatura, en términos del modelo de volumen libre desarrollado por Fujita y modificado por nosotros para polímeros semicristalinos. En nuestro modelo efectuamos una aproximación a la fracción de volumen libre del polietileno. Ésta es expresada como una variación relativa del volumen específico de las fases amorfa y cristalina del LLDPE.

Téngase en cuenta, tal y como apuntábamos anteriormente, que la permeación de gases a través de la fase amorfa de los filmes, es un proceso simple, similar al que se da a través de un líquido, y por ello cabe esperar que los cambios de los coeficientes de permeabilidad y difusión con la temperatura obedezcan a un comportamiento tipo Arrhenius. Sin embargo, en estos filmes de polietileno semicristalino, las entidades cristalinas actúan como una barrera impermeable a los gases, forzando a las moléculas penetrantes a viajar en su mayor parte por la interfase amorfo-cristalina más que por la región amorfa, decreciendo por tanto el coeficiente de difusión [Mi59].

Pensando en esta posibilidad hemos efectuado el estudio de la difusión de gases a través de filmes de LLDPE obtenidos por coextrusión, sometidos a un templado ( $80^{\circ}$  -  $85^{\circ}$  C) próximo a su temperatura de fusión. Nuestro interés se centra en analizar los cambios de los parámetros difusionales con el templado y relacionarlos con los posibles cambios morfológicos del polímero como son su cristalinidad, índice de refracción, orientación molecular, solubilidad, etc.

Los resultados de los cambios de P y D con la temperatura han sido analizados de acuerdo a un modelo simple, denominado *modelo semicristalino* de volumen libre y lo hemos aplicado a tres filmes de polietileno (denominados LLDPE 7, LLDPE 12 y LLDPE 13), cuyas diferencias provienen de las condiciones de procesamiento. Se han determinado las energías de activación y las variaciones de la solubilidad en todo el rango de temperaturas.

Las anomalías observadas en los estudios de las propiedades mecánicas en función de la temperatura y su relación con los parámetros difusionales, permeabilidad y coeficiente de difusión, podían ser debidas a

procesos de fusión y recristalización que aparecen a temperaturas un poco superiores a la temperatura ambiente, concretamente en torno a la temperatura de la relajación  $\alpha$  del polímero [Co95].

Este resultado nos motivó a efectuar un estudio de la variación de dichos parámetros, cuando se somete a los filmes de polietileno a un proceso de templado. Para abordar este trabajo, hemos sometido a dos muestras de polietileno (LLDPE 7 y LLDPE 12) a diferentes tiempos de templado y hemos analizado su comportamiento en términos del volumen libre de Fujita modificado.

Observando que los cambios producidos en los coeficientes de permeabilidad y difusión sólo era posible explicarlos en términos de una variación del coeficiente de solubilidad, hemos analizado este cambio efectuando un proceso de templado (de 24 horas) en otro polietileno (LLDPE 13), y hemos efectuado un estudio de las variaciones de P, D y S con el gradiente de presiones a diferentes temperaturas. En dicho trabajo, para explicar el aumento de la solubilidad, hemos supuesto que el templado produce un incremento significativo de la solubilidad, debido a la adsorción que tiene lugar en los defectos de empaquetamiento y en las cavidades formadas en la interfase amorfo-cristalina. En este sentido, el proceso de adsorción jugará un papel importante en el transporte. Si esta suposición es válida, el modo dual de sorción puede aplicarse también a este tipo de polímeros.

En este trabajo hemos descrito el transporte en términos del modo dual de sorción, basándonos en la suposición comentada anteriormente. De acuerdo con este modelo, la difusión debería ocurrir por medio de saltos de moléculas disueltas en la región amorfa (primer modo) y por una movilidad parcial de las moléculas atrapadas en las microcavidades (segundo modo o modo Langmuir).

Los resultados han sido interpretados suponiendo que la adsorción de gas por el modo Langmuir juega un papel importante en la solubilidad característica de los filmes. Se han obtenido los coeficientes de solubilidad de la ley de Henry y la capacidad de sorción de Langmuir para  $N_2$ ,  $O_2$  y  $CO_2$ . Asimismo, se ha llevado a cabo un estudio minucioso de los cambios de las energías de activación asociadas a la permeabilidad, y coeficiente de difusión aparentes con la presión.

Finalmente se ha efectuado un análisis de la permselectividad, efectuándose una discusión en función del templado, temperatura, presión y partícula penetrante.

## Dispositivos experimentales

Para las medidas de difusión y permeabilidad a los gases se han utilizado dos dispositivos diferentes: un cromatógrafo de gases modificado y una doble cámara de presión. Los dos se basan en el mismo sistema; se hace el vacío en una celda con dos cámaras separadas por una membrana, se introduce gas en una de ellas (cámara alta), y se estudia la cantidad de gas que permea a la otra (cámara baja). La diferencia consiste en que, en el segundo dispositivo, se mide la cantidad de gas con sensores de presión, y en el primero, además, se utiliza un espectrómetro de masas (que nos permite conocer las concentraciones de gas en el caso de utilizar mezclas).

### 2.1 Cromatógrafo.

El cromatógrafo del cual se ha partido es el modelo G1800A de la marca Hewlett Packard. Este modelo consta de tres partes: inyector, columna capilar y detector. La columna capilar ha sido sustituida por una celda de doble cámara.

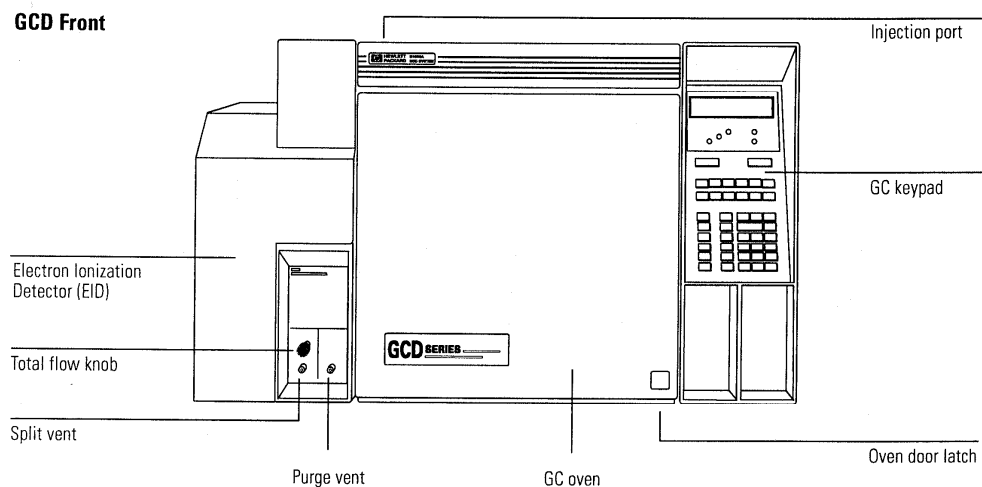


Figura 2.1.1 Dibujo esquema del cromatógrafo



### 2.1.1 Inyector.

El inyector es un recinto en el que se puede introducir una muestra de gas para ser analizado. Dicho recinto está conectado a una entrada de He, gas inerte, cuya función es de arrastrar la muestra a la cámara baja de la celda de gases. La muestra se introduce en el inyector, o bien con una jeringa micrométrica, o bien a través de una válvula de gases adaptada para este fin.

El inyector tiene, además, un mecanismo llamado *split/splitless*. Cuando el cromatógrafo trabaja en *split* solamente una parte de la muestra pasa a la celda de gases; pero, cuando trabaja en *splitless*, todo el gas que entra en el inyector pasa a la cámara baja de la celda de gases. Nosotros trabajaremos siempre en *splitless*.

Dispone también, el inyector, de sensores de presión y temperatura, y de mecanismos correctores de las mismas. Gracias a esto, nosotros solamente hemos de elegir una presión y una temperatura, y el cromatógrafo se encargará de mantenerlas constantes en el inyector.

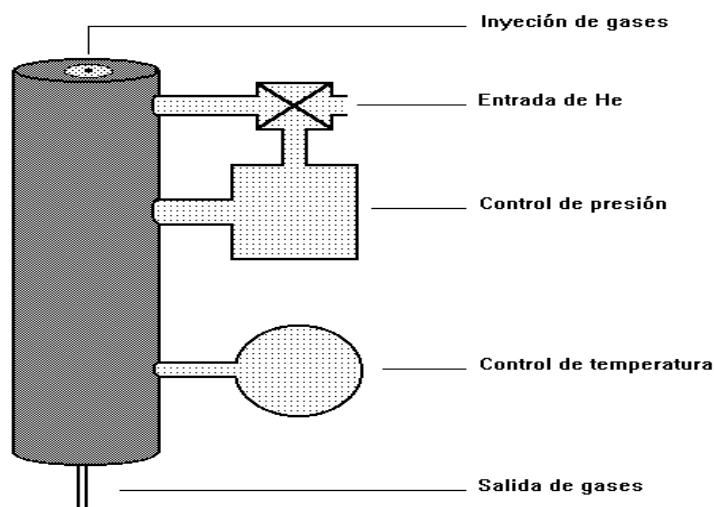


Figura 2.1.2 Esquema del inyector.

2.1.2 Celda de doble cámara.

Esta celda consta de dos cámaras separadas por la membrana sobre la que se quieren realizar las medidas. Toda ella se encuentra en el interior de un horno de ventilación forzada, que nos permite fijar la temperatura de trabajo. Podemos sumergir, con este mismo fin, parte de esta celda (incluyendo la membrana) en un baño a temperatura controlada. Esto es especialmente útil para trabajar a bajas temperaturas.

La **cámara alta** (llamada así por ser la presión de gas, en ella, más alta) está formada por un pequeño recinto cerrado por la membrana, por un depósito de 150 cm<sup>3</sup> y por los fragmentos de tubo (diámetro interno 4,8 mm) necesarios para unir estas dos piezas entre sí y con la entrada de gases. También dispone de un sensor de presión Leybold CMH 1000 con compensación de temperatura, y de varias válvulas para gases. Todas estas piezas son de acero inoxidable, y tienen un volumen interno total de 198 cm<sup>3</sup>

En esta cámara se introduce el gas (o mezcla de gases) que se desea estudiar, hasta alcanzar la presión deseada.

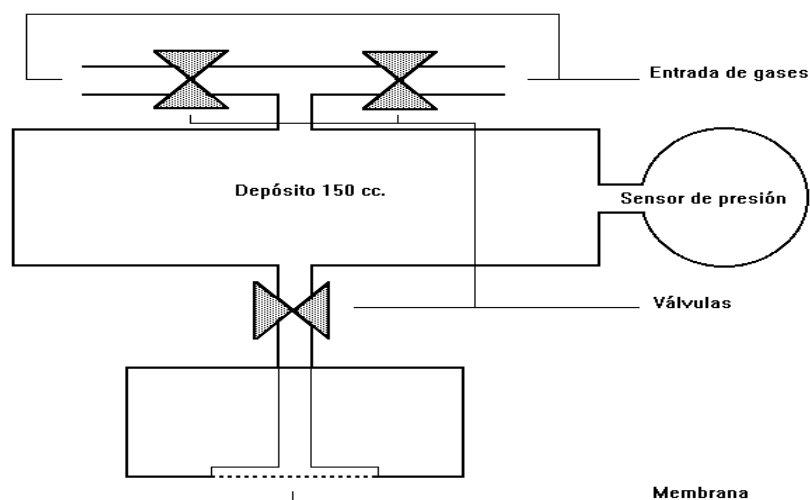


Figura 2.1.3 Esquema de la cámara alta.

La **cámara baja** esta formada por varios segmentos de tubo, que conducen el He (y el posible gas inyectado) desde el inyector al detector, y el gas que atraviesa la membrana, desde ésta al detector. Estos segmentos presentan las siguientes características:

- Los ocho primeros centímetros, que toman el gas del inyector, son de sílice y tienen un diámetro interno de 530  $\mu\text{m}$ .
- Los siguientes treinta centímetros, que llevan el gas hasta la membrana, son de acero inoxidable y tienen un diámetro interno de 1/16".
- La membrana se encuentra cerrando un pequeño recinto con un volumen de 0,49  $\text{cm}^3$
- De aquí sacamos el gas por medio de un tubo de acero inoxidable, de treinta centímetros de longitud y 1/16" de diámetro interno.
- Desde éste al capilar, hay un segmento de doce centímetros de longitud y 320  $\mu\text{m}$  de diámetro, que está fabricado con sílice.
- Finalmente, el capilar mencionado, que tiene una longitud de cincuenta centímetros y un diámetro interno de 100  $\mu\text{m}$ , lleva el gas hasta el detector. El material utilizado para su fabricación es el mismo que el del segmento anterior.

Se han utilizado distintos segmentos debido a las condiciones impuestas por los dispositivos de ensamblaje.

La presión en el interior de la cámara baja es, aproximadamente, igual a la del inyector. Esto se debe a la poca resistencia que ejercen estos tubos al paso de los gases con que trabajamos. Sólo en el interior del capilar la presión es distinta, ya que éste sí que ofrece resistencia al paso del gas. La presión, desde la entrada a la salida del capilar, pasa, de ser la misma (aprox.) que en el inyector, al vacío con que trabaja el detector.

El He se utiliza como gas portador. Toma el gas a medir en la superficie de la membrana y lo transporta hasta el detector.

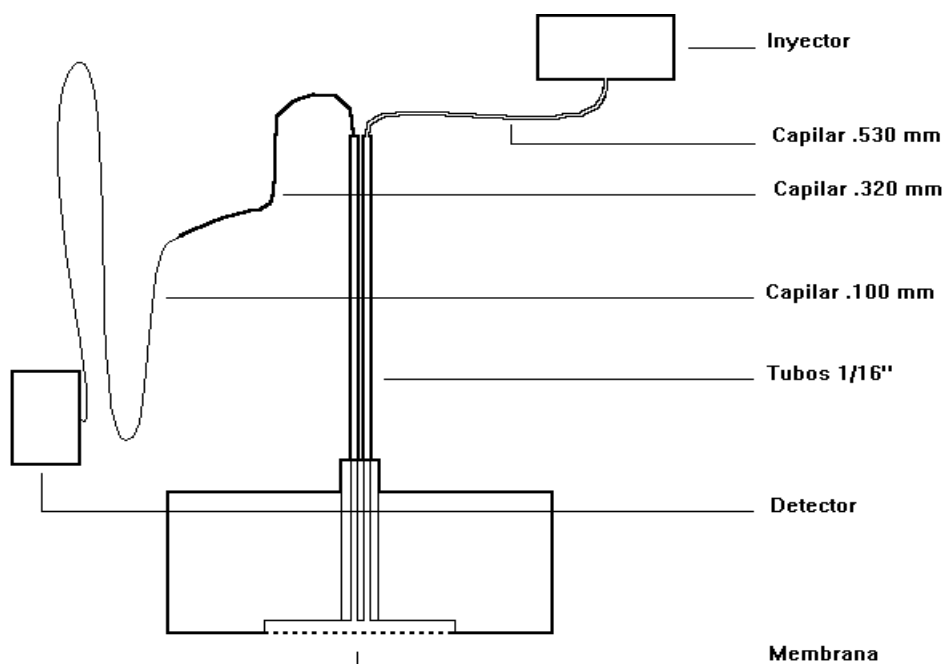


Figura 2.1.4 Esquema de la cámara baja.

### 2.1.3 Detector.

El detector de ionización electrónica nos proporciona la información con la que trabajaremos, la abundancia. Ésta se obtendrá a intervalos de un cuarto de segundo (aprox.), y para cada especie iónica por separado. La abundancia es una magnitud propia del detector, que es siempre proporcional a la concentración. La constante de proporcionalidad depende de la presión, de la temperatura y del factor de multiplicación electrónico. Todas estas magnitudes son controladas por el cromatógrafo quedando fijadas antes de iniciar cualquier experimento.

; el

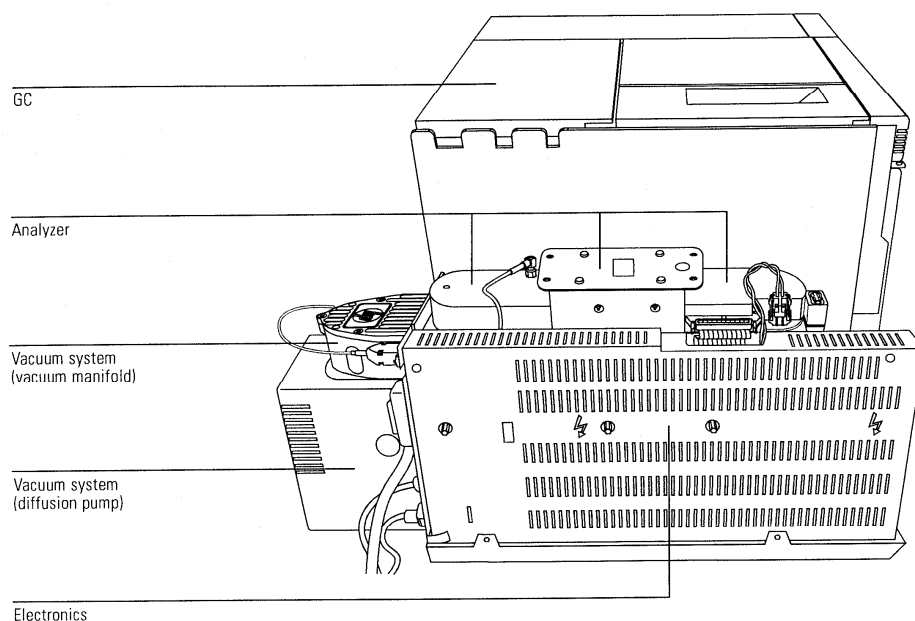
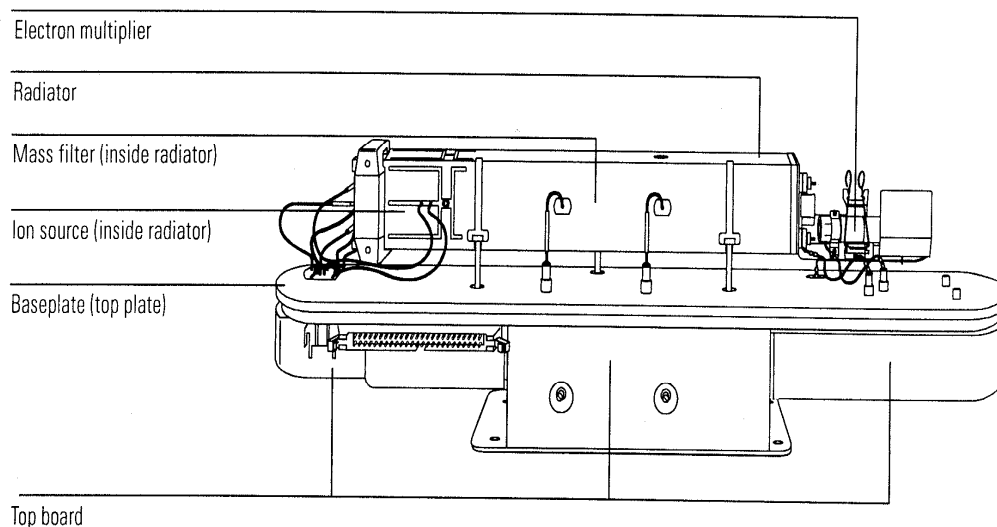


Figura 2.1.5 Dibujo esquema del detector de ionización electrónica

El **analizador** recibe los componentes de la muestra por el capilar, entonces fragmenta e ioniza las moléculas de la muestra, después ordena los fragmentos en función de la relación carga/masa y genera señales proporcionales a la abundancia de cada ion. El analizador consta de tres componentes: la fuente de iones, el filtro de masas y el multiplicador electrónico.

La fuente de iones recibe las moléculas de la muestra y las bombardea con electrones procedentes de un filamento caliente. Esto las ioniza, y en alguna ocasión (sobre todo para moléculas grandes) las fragmenta. Los iones pasan de aquí a un cuadrupolo que actúa como filtro de masas.



**Figura 2.1.6** Dibujo esquema del analizador

El **sistema de vacío** es necesario, ya que el analizador sólo puede funcionar correctamente a muy baja presión (alto vacío). Si el vacío no es suficiente, el recorrido libre medio es demasiado corto, y los iones no pueden atravesar la distancia entre su fuente y el multiplicador electrónico. Esta necesidad de vacío es la que impone el uso de un capilar a la entrada del detector.

El vacío se consigue gracias a una bomba de difusión y otra de tipo rotativo. La primera hace un alto vacío en el recinto donde se encuentra el analizador, y la segunda trabaja a la salida de la primera permitiendo, así un correcto funcionamiento.

La **electrónica de control** la constituye toda una serie de circuitos que realizan varias tareas: mantienen las condiciones de trabajo

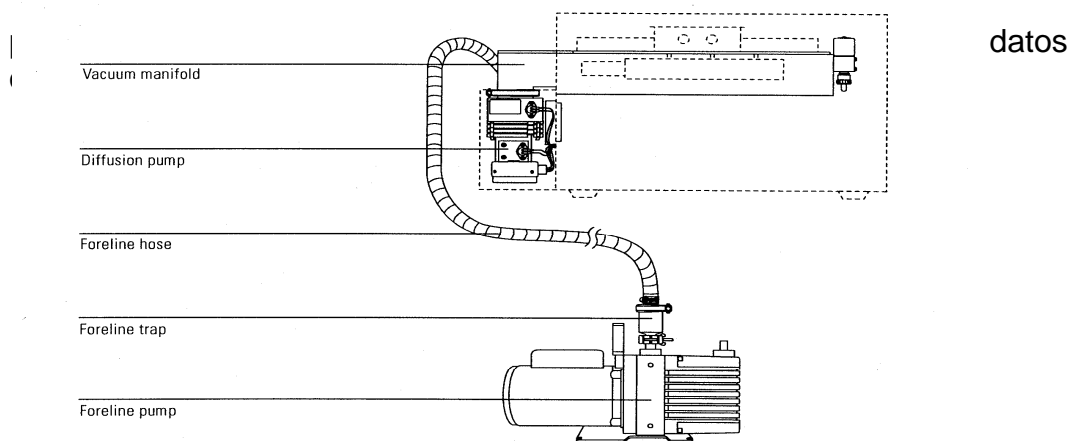
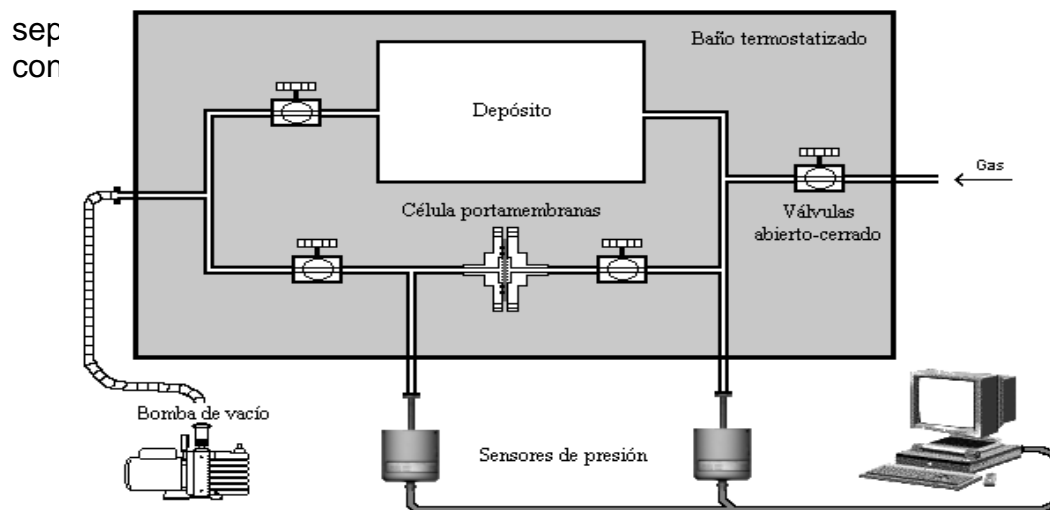


Figura 2.1.7 Dibujo esquema del sistema de vacío.

## 2.2 Doble cámara de presiones.

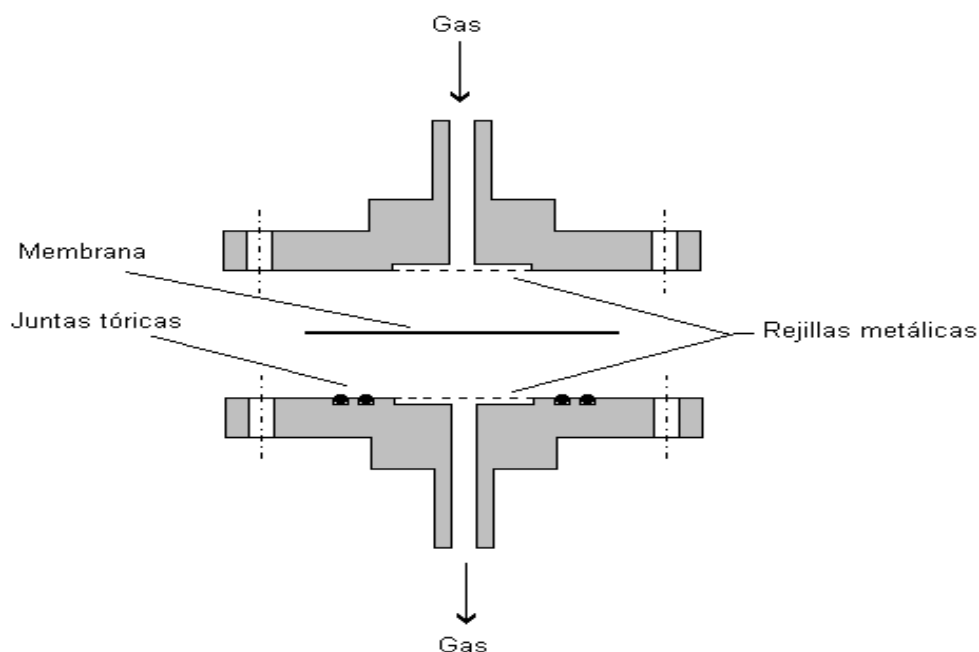


**Figura 2.2.1** Esquema del sistema de doble cámara de presiones.

introduce el gas a la presión de trabajo en una de ellas (cámara alta), y en la otra (cámara baja) se observa el incremento de presión producido al atravesar, el gas, la membrana. Podemos ver este montaje, de forma esquemática, en la Figura 2.2.1.

### 2.2.1 Célula portamembranas.

Es la parte del dispositivo que soporta a la membrana, la mantiene a la temperatura del baño termostatzado, y evita las fugas alrededor de la membrana. Todo esto interfiriendo lo mínimo posible con las medidas. Consta de dos piezas cilíndricas de acero inoxidable 316, fabricadas en el taller mecánico de la Universidad Complutense de Madrid. Este material tiene una difusibilidad térmica suficientemente elevada como para mantener la membrana a la temperatura del baño.



**Figura 2.2.2** Esquema de la célula portamembranas.



El soporte de la membrana ha de realizarse evitando que ésta se rompa o se deforme con los cambios de presión, en una u otra de las cámaras del sistema. Es importante evitar deformaciones en la membrana porque éstas podrían producir cambios en el área efectiva de la misma. Por el este motivo hay que utilizar elementos de soporte que no bloqueen el paso de gas a través de la membrana, y a su vez mantengan la membrana sin deformaciones. Se han utilizado, con estos fines, dos rejillas de acero de gran porosidad. Para ofrecer un soporte más suave a la membrana, se puede intercalar papel de filtro entre ésta y las mencionadas rejillas. El diámetro de estas rejillas es de  $2,25 \pm 0,01$  cm, ofreciendo, así, un área efectiva de  $3,98 \pm 0,07$  cm<sup>2</sup>. El efecto del soporte sobre los resultados experimentales ha sido estudiado por numerosos investigadores, entre ellos Rosen [Ro60] y Stern et al. [St71].

La estanqueidad se consigue por medio de dos juntas tóricas de caucho nitrílico. Este material presenta una gran resistencia térmica y mecánica a las deformaciones. En un principio se utilizó Vitón para estas juntas; pero, tras varias series de medidas, aparecieron pequeñas estrías en los bordes exteriores de las juntas por lo que se optó por cambiar de material. Las juntas se disponen de forma concéntrica, como se puede ver en la Figura 2.2.2. En un principio se puso el borde de la membrana entre las dos juntas, pensando que la exterior evitara la entrada de aire atmosférico, y que la interior evitara la fuga de gas de una cámara a otra, pero con las membranas de LLDPE se observó que los resultados no variaban por hacerlo de esta forma, o con el borde de la membrana por fuera de las dos juntas. Así, las dos juntas constituyen sendas barreras a la entrada de aire atmosférico y al paso de gas de una cámara a la otra a través de los bordes de la membrana.

Las dos piezas que forman la célula se pueden apretar fuertemente con cuatro tornillos pasantes, de acero. Las membranas de LLDPE utilizadas en esta tesis resisten muy bien la presión de las juntas, por lo que no se han planteado problemas con la presión de cierre.

### 2.2.2 Sensores de presión.

Nuestro sistema esta diseñado para obtener el coeficiente de difusión y la permeabilidad de las membranas. Con este fin, se ha de medir la presión en la cámara alta, y la variación de esta en la cámara baja. Como las medidas se hacen a distintas presiones, distintas temperaturas, y con distintos gases, se han de utilizar manómetros que no vean alterado su funcionamiento con estos cambios. Además, en este tipo de medidas, se supone que el volumen de la cámara baja es constante, con lo cual el sensor de presión ha de variar muy poco su volumen con las variaciones anteriormente mencionadas.

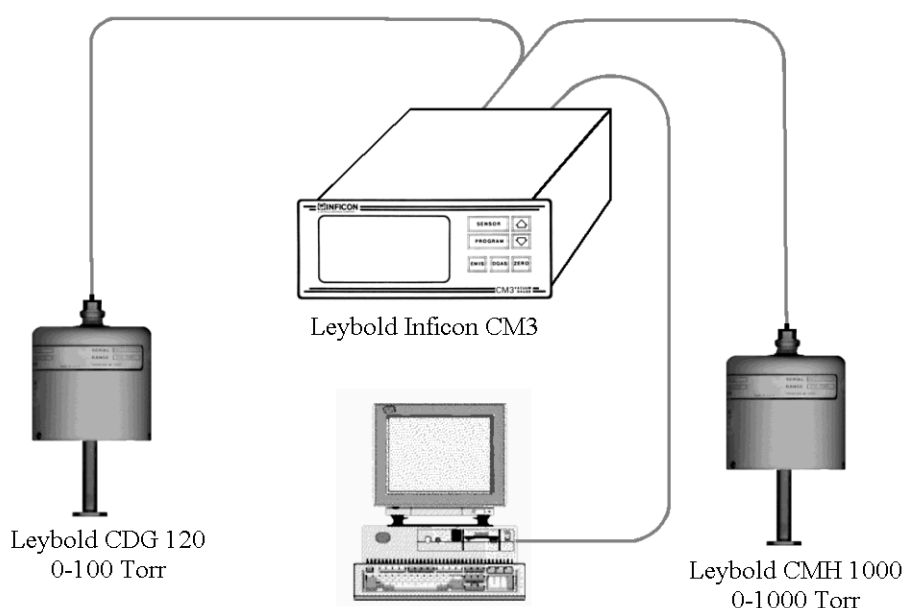


Figura 2.2.3 Sensores de presión.

Para cumplir estos requisitos se ha utilizado un sistema de medida de presiones que consta de cuatro partes: dos cabezas sensoras (una para cada cámara), un controlador para éstas y un ordenador.

Las dos cabezas utilizadas son de tipo capacitivo. El mecanismo para medir la presión consiste en detectar muy pequeñas deflexiones de

un diafragma metálico. Este diafragma constituye un electrodo móvil que, junto a otro fijo, forman un condensador. Estos electrodos se encuentran en una zona de permanente vacío, sólo una cara del diafragma se encuentra sometida a las variaciones de presión que se desean medir. Éstas, producen cambios en la capacidad del condensador, fácilmente detectables. La variación del volumen con la presión es muy pequeña pues los movimientos del diafragma son minúsculos. Este sistema de medida es independiente del gas utilizado, por lo que una misma calibración, vale para todos los gases.



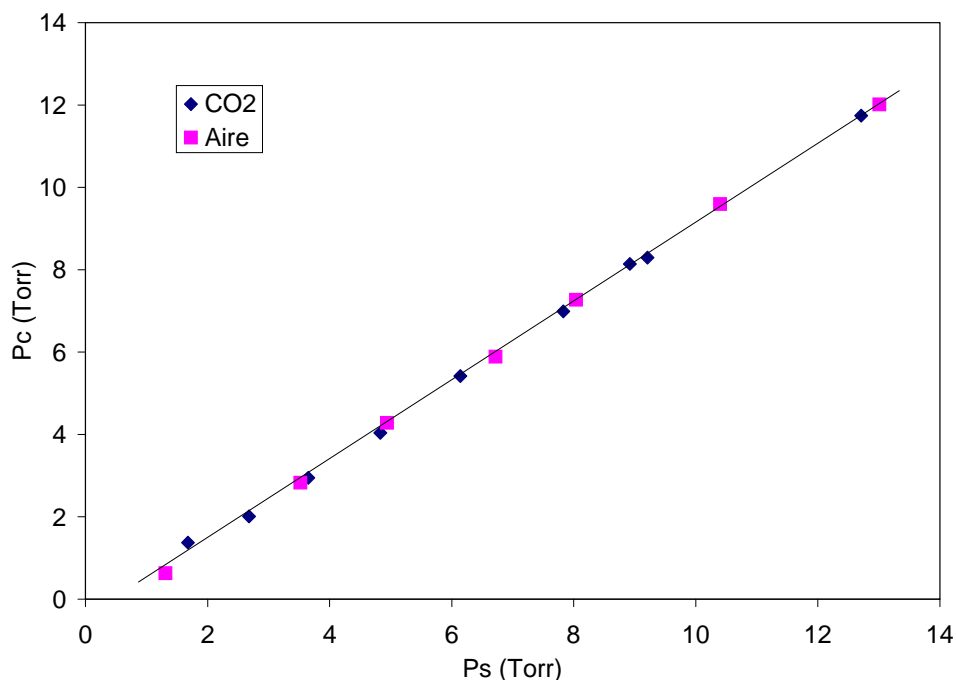
**Figura 2.2.4a** Leybold CDG 120.

La cabeza de la cámara baja es el modelo Leybold CDG 120. Tiene un rango de medida entre 0 y 100 Torr, una resolución de 0,005 Torr, una exactitud del 0,15 % de la lectura  $\pm$  el error de cero, una capacidad de 8 cm<sup>3</sup> y una constante de tiempo <16 ms. Dispone, además, de un tornillo de calibrado, para eliminar el error de cero. Calibramos esta cabeza en el Instituto de Polímeros del C.S.I.C. (Madrid), utilizando un tubo de vidrio en U con una sustancia con la tensión de vapor muy baja. Se hicieron dos calibrados, uno con aire atmosférico, y otro con CO<sub>2</sub>. Como se aprecia en la

figura 2.2.4b, el resultado de estas calibraciones fueron líneas rectas con coeficiente de correlación superior a 0,9999 en ambos casos, la pendiente fue 0,97 para el aire y 0,96 para el CO<sub>2</sub>, y las ordenadas en el origen fueron de -0,6 y -0,5 para el aire y el CO<sub>2</sub>, respectivamente. De la observación de la figura 2.2.4b concluimos que al menos en el rango [1-15] Torr nuestro sensor mide correctamente, y esta medida es independiente del tipo de gas.

La cabeza de la cámara alta es el modelo Leybold CMH 1000. Tiene un rango de medida entre  $2 \cdot 10^{-1}$  y 1330 mbar, una resolución de 0,001% del fondo de escala, una exactitud del 0,15 % de la lectura  $\pm$  el error de cero, una capacidad de 17 cm<sup>3</sup> y un tiempo de respuesta de 20 ms. Dispone, también, de un tornillo de calibrado, para eliminar el error de

cero, no obstante incorpora un sistema automático para mantener el sensor siempre a la misma temperatura, disminuyendo, así, este error.



**Figura 2.2.4b** Calibrado del sensor de presión CDG120 (Pc-presión medida con el tubo en U, Ps presión medida con el sensor CDG120).

El controlador para estas cabezas es el modelo CM3 fabricado por Leybold Inficon inc. Dispone de dos canales de medida, uno para cada cabeza. Tiene como misión leer las señales de las cabezas y traducirlas a unidades de presión. La presión de la cámara baja, así leída, es enviada a un ordenador mediante una conexión RS232C. Al mismo tiempo, la presión en la cámara alta aparece en una pantalla del propio controlador, donde es leída varias veces durante cada experimento.

El ordenador es un PC compatible, para el cual se ha diseñado un programa (Anexo III) que lee la presión de la cámara baja, la representa en un gráfico frente al tiempo, y guarda los datos en un disco. La utilización del ordenador facilita la toma de datos, y optimiza el control de los intervalos a los que se lee la presión.

### 2.2.3 Red de conducción.

Denominamos red de conducción a toda una serie de elementos (tubos, válvulas, depósito, racores, etc..) que configuran las dos cámaras (la alta y la baja). La disposición de estos elementos se ha realizado de forma que resulta fácil, tanto hacer el vacío en cualquiera de las dos cámaras, como llenar la cámara alta del gas que se quiere medir, a la presión deseada. Al mismo tiempo, esta disposición, permite mantener sumergida la mayor parte del volumen de las dos cámaras, y las célula portamembranas.

Los tubos empleados fueron fabricados por la compañía Swagelok. Se han empleado de dos tipos: rígidos, y flexibles. Los rígidos son de acero inoxidable 304, y tienen un diámetro externo de 1/4". Los flexibles se utilizan para unir la célula al resto del sistema, son de acero inoxidable



**Figura 2.2.5** Tubo de acero flexible.

316. Se utiliza este tipo de tubo flexible, para evitar vibraciones en las membranas, y para facilitar las operaciones de cambio de las mismas.

Se emplea un depósito de  $150 \text{ cm}^3$  para aumentar el volumen de la cámara alta, y así, conseguir una buena estabilidad en la presión de ésta durante cada medida. El volumen total de la cámara alta alcanza, de esta forma los  $190 \text{ cm}^3$ . El depósito también fue fabricado por Swagelok en acero inoxidable 304.

Los racores utilizados para unir todas las piezas son de serie estándar del catálogo de la compañía antes mencionada. Todos son de acero inoxidable 316.

Las válvulas utilizadas fueron fabricadas por la compañía Whitey. Son válvulas de bola de la "serie 40" de acero inoxidable.

La cámara baja tiene, con estos elementos, un volumen interno de 16,5 cm<sup>3</sup>.

### 2.2.4 Baño termostatzado.

La mayor parte de las dos cámaras, incluyendo la célula portamembranas, están sumergidas en un baño termostatzado, con el fin de lograr así la temperatura a la cual se quieren realizar los experimentos.

La cubeta tiene una pared interior de acero inoxidable y una pared exterior de aluminio. Las dos paredes están aisladas entre si para evitar fugas de calor.

El líquido termostatzado es agua. Flotando en ella hay una capa de pequeños trozos de poliestireno expandido. Esto reduce la pérdida de calor por evaporación del agua y por conducción.

El termostato utilizado ha sido el modelo UNITRONIC 6320100 de la compañía Selecta. Este termostato tiene un rango desde la temperatura ambiente + 5 °C hasta 99,9 °C, y una precisión de 0,02 °C. Cuenta para ello: con una resistencia calefactora de 1600 W de potencia, un sensor electrónico de temperatura, y una bomba de agua encargada de homogeneizar la temperatura en todo el baño. Cuenta también, el termostato, con una pequeña pantalla, en la que se puede fijar la temperatura deseada, y leer la medida, ambas con una resolución de 0,1 °C.

Para asegurarse de que las temperaturas fueran realmente las establecidas en el termostato, se realizaron distintas medidas de estas en distintos puntos del baño, y durante las distintas series de medidas realizadas para esta tesis. Estas comprobaciones se hicieron con termómetros de mercurio, siendo la oscilación entre las temperaturas establecidas y las medidas siempre inferior a 0,2 °C.

### **2.2.5 Sistema de vacío.**

Para hacer el vacío necesario, previo a cada experimento, se cuenta con una bomba rotativa Trivac D 1,6 B suministrada por Leybold AG. Es una bomba compacta de dos etapas con una capacidad de aspiración de 1,6 m<sup>3</sup>/h. Esta bomba es adecuada para aspirar tanto gases como vapores. No es apropiada para gases o vapores tóxicos, corrosivos, explosivos, etc... Para trabajar con oxígeno puro hay que utilizar un aceite especial para gases oxidantes. El máximo vacío que puede alcanzar esta bomba es de  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar.

La conexión de la bomba con la red de conducción se ha realizado con una manguera de goma, especial para vacío. Este tipo de manguera mantiene una buena estanqueidad, no se colapsa con el vacío interior, y prácticamente no transmite las vibraciones de la bomba a la red de conducción.

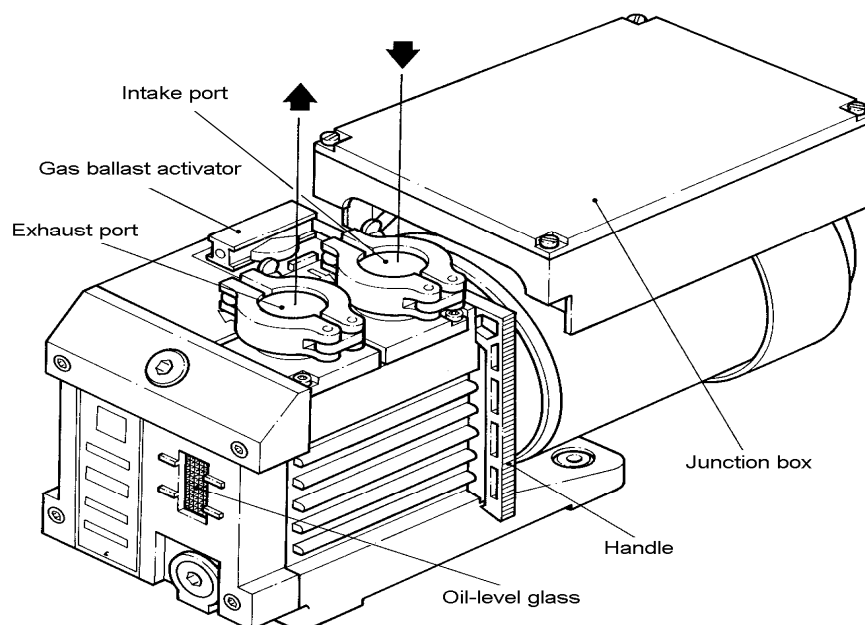
### **2.3 Gases.**

Se ha estudiado la permeación de tres gases a través de membranas de LLDPE. Estos tres gases fueron: oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono.

Se han elegido estos tres gases por su estabilidad química, y térmica (no condensan a las temperaturas de trabajo). El O<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub> tienen unos diámetros moleculares muy parecidos, pero nos pareció interesante estudiar la permselectividad O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. La solubilidad del CO<sub>2</sub> es mucho mayor. Por esto lo elegimos para observar los posibles efectos sobre las propiedades difusivas a concentraciones mayores que las alcanzadas con O<sub>2</sub>.

Estos tres gases tienen la ventaja, añadida sobre muchos otros, del escaso peligro en su manejo. Cuando se utilizan en el cromatógrafo, el hecho de que sea muy fácil reconocer sus espectros, resulta muy ventajoso. En este último caso, el O<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub> tienen una desventaja sobre el CO<sub>2</sub>, la alta concentración de estos gases en la atmósfera. Cuando se está midiendo con CO<sub>2</sub> y hay una fuga, esta se detecta muy fácilmente pues representa un incremento en las concentraciones de N<sub>2</sub> y de O<sub>2</sub>.

Cuando se esta trabajando con O<sub>2</sub>, y más aun, con N<sub>2</sub>, las fugas pueden venir enmascaradas con el propio gas que se esta midiendo.



**Figura 2.2.6** Bomba de vacío Trivac D 1,6 B

Los gases fueron suministrados por la empresa Carburos Metálicos. Son de pureza C-55, es decir tienen una pureza superior al 99,9995 % en peso. Se utilizaron manorreductores de la misma firma, y tubo de perfluoroalkoxy para pasar los gases de las botellas a la red de conducción. No hubo ninguna purificación de los gases tras su envasado.



## 2.4 Membranas.

Los filmes fueron preparados, dentro del proyecto Brite de la C.E.E., por Manuli Stretch S.P.A. (Italia). Las materias primas fueron copolimeros de etileno-co-octeno (un 8% de este ultimo), fabricado por Dow-Chemical, Tarragona. Los cuatro filmes están hechos de tres capas (ABC), donde las capas A y B son de Dowlex 2247 ( $\rho=0,917 \text{ g/cm}^3$ ) y la capa A es de Dowlex 2291 ( $\rho=0,912 \text{ g/cm}^3$ ). El grosor de la capa A es  $3,5 \mu\text{m}$ , el de B es  $16\mu\text{m}$  y el de C es  $3,5\mu\text{m}$ . Las capas A y C tienen un grado de hidratación del 15 wt%, y el de la capa B es del 70 wt%. El resultado es una película muy delgada pero con una gran resistencia a la tracción

|   |                   |
|---|-------------------|
| Dowlex 2247 ( $\rho=0,917 \text{ g/cm}^3$ ) | $3,5 \mu\text{m}$ |
| Dowlex 2247 ( $\rho=0,917 \text{ g/cm}^3$ ) | $16 \mu\text{m}$  |
| Dowlex 2291 ( $\rho=0,912 \text{ g/cm}^3$ ) | $3,5 \mu\text{m}$ |

**Figura 2.4.1** Corte transversal de una membrana.

Los tres filmes estudiados, LLDPE7, LLDPE12 y LLDPE13 se distinguen en las distintas condiciones de fabricación utilizadas para cada uno de ellos. Para obtener más detalles sobre las condiciones de fabricación consultar la referencia [QUA95]

No se observan diferencias importantes en las propiedades mecánicas finales (elongación máxima, energía y carga de ruptura) de los filmes.

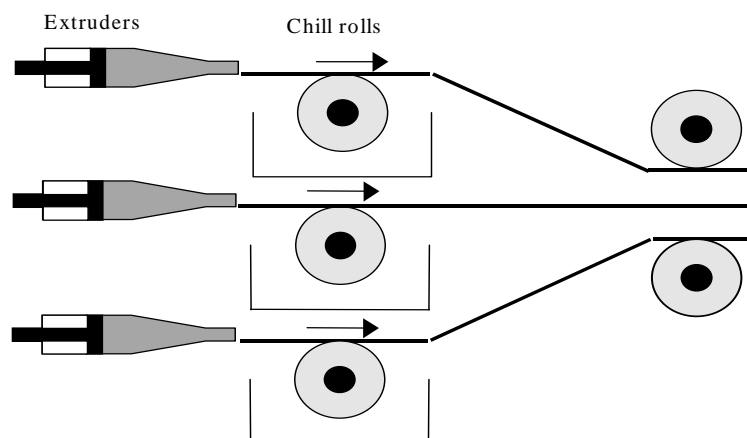


Figura 2.4.2 Esquema del procesamiento de las membranas

El comportamiento térmico de los tres filmes se determinó con un calorímetro Perkin-Elmer DSC-4 con una pendiente de temperatura de 8 °C/min. Para el LLDPE13, el termograma obtenido (página 67) muestra un pequeño pico cerca de los 40 °C, probablemente debido a la fusión de entidades microscópicas muy pequeñas. Muestra, también, un pico mucho más grande y ancho desde 90 °C hasta 127 °C, con máximo en 122 °C aproximadamente. Para los otros filmes se obtuvo resultados similares.

El grado de cristalinidad, obtenido de los termogramas, y asumiendo una entalpía de fusión de 960 cal/(mol CH<sub>2</sub>), está entorno a 0,30 para todos los filmes estudiados, tabla 2.4.2.

Los filmes están orientados en la dirección del inyectado (figura 2.4.2) y, como consecuencia, presentan birrefringencia. Este parámetro ha sido medido con un microscopio Amplival Pol a temperatura ambiente. Los resultados pueden verse en la tabla 2.4.1.

|          | Sin templado              | Templado 2 h.             |
|----------|---------------------------|---------------------------|
|          | $\Delta n \times 10^{-3}$ | $\Delta n \times 10^{-3}$ |
| LLDPE 7  | 3,6                       | 2,4                       |
| LLDPE 12 | 2,6                       | 1,8                       |
| LLDPE 13 | 2,4                       | 1,4                       |

**Tabla 2.4.1**  $\Delta n \times 10^{-3}$  de las membranas estudiadas.

|          | Fracción cristalina | Fracción amorfa | Fracción interfacial |
|----------|---------------------|-----------------|----------------------|
| LLDPE 7  | 0,28                | 0,60            | 0,12                 |
| LLDPE 12 | 0,30                | 0,56            | 0,14                 |
| LLDPE 13 | 0,30                | 0,57            | 0,13                 |

**Tabla 2.4.2** Cristalinidad (%) de las membranas estudiadas.

# **Fundamentos teóricos**

Los primeros trabajos publicados sobre permeación de gases a través de membranas datan de 1830. En ellos Mitchell demostró que el hidrógeno era capaz de atravesar delgadas láminas de caucho natural, y que lo hacía mucho más rápido que el oxígeno atmosférico [Mi30]. Posteriormente puso de manifiesto que la velocidad a la que se produce la permeación, depende enormemente del gas permeado [Mi31]. Más avanzado el siglo diecinueve, Scotchman Graham postuló que el mecanismo de transporte de gas a través de membranas de este mismo material consta de tres procesos: disolución del gas en una cara de la membrana, difusión del gas en el interior de la membrana, y evaporación del gas en la cara opuesta de ésta [Gr66]. Todavía hoy en día se aceptan mayoritariamente estos postulados.

Desde aquellos primeros trabajos hasta nuestros días, las membranas han ido conquistando más y más campos de aplicación, siendo hoy día la alternativa más barata a los métodos tradicionales de separación de algunos gases.

El proceso de difusión consiste en un transporte de materia como consecuencia de la existencia de un gradiente de potencial químico. Desde el punto de vista macroscópico, la termodinámica de procesos irreversibles proporciona una descripción adecuada de los procesos de transporte que tienen lugar en sistemas fuera del equilibrio. Es una teoría fenomenológica y no suministra ninguna información sobre los mecanismos de transporte, sino que proporciona un marco teórico en el cual se encuentran perfectamente correlacionadas las variables observadas. Cuando un sistema no está en equilibrio se originan unos flujos de materia y energía que perduran hasta que en el sistema se restablece el equilibrio. Estos flujos son provocados por sus fuerzas de arrastre conjugadas.

En el caso que nos ocupa, la difusión de gases se produce a través de una membrana plana de paredes paralelas. Supondremos en todo nuestro desarrollo que el comportamiento en la interacción gas-gas y gas-membrana es ideal y que la permeación se produce, en su totalidad, a través de las paredes planas de las membranas, despreciando los efectos que puedan tener los bordes de las mismas.

La termodinámica de los procesos irreversibles establece que las moléculas de gas, que son absorbidas, se mueven con una velocidad media  $u$ , bajo una fuerza de arrastre  $-F\mu$  (gradiente de potencial químico). Bajo condiciones de estado estacionario, esta fuerza esta compensada por la resistencia que ofrece el medio al movimiento de partículas. Por tanto, para un punto dado  $x$ , dentro de la membrana ( $0 \leq x \leq l$ ), donde  $l$  es el espesor de la membrana, la densidad de flujo de gas transportado por unidad de tiempo viene dado por [Pe90]:

$$J = u_x c = -\frac{c}{\zeta} \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \cong -\frac{D_T c}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) = -D_T S \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) \cong -P \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad 3.1$$

donde  $\zeta$  y  $D_T$  son, respectivamente, los coeficientes de fricción y de difusión termodinámicos,  $u_x$  la velocidad media molecular del gas en la dirección del eje  $x$ ,  $c$  es la concentración molar de gas y  $f$  la fugacidad.  $S$  es el coeficiente de solubilidad del gas en la membrana, y  $P$  el coeficiente de permeabilidad, definido como:

$$P = D_T S \left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)$$

Para ello, hemos tenido presente que:

$$\mu^{(g)} = \mu_o^{(g)} + RT \ln f \cong \mu_o^{(g)} + RT \ln p \quad 3.2$$

Desde el punto de vista práctico, se usa a menudo la ley de Fick, donde el coeficiente de difusión viene definido por:

$$J_x = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad 3.3$$

Comparando las ecuaciones 3.1 y 3.3 se obtiene:

$$D = D_T S \frac{df}{dc} = P \frac{df}{dc} \cong P \frac{dp}{dc} \quad 3.4$$

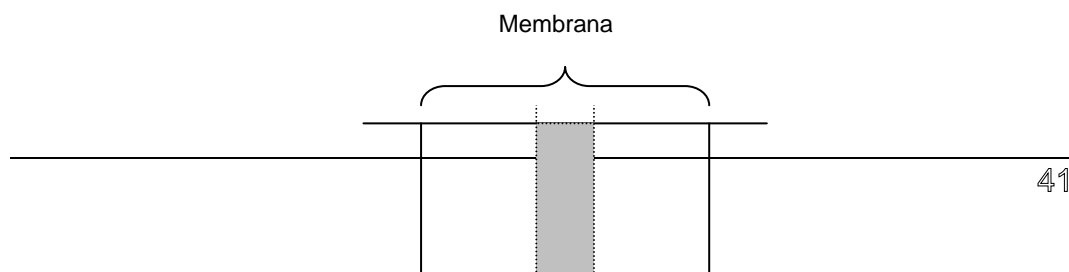
La ecuación 3.4 indica que  $D \equiv D_T$  sólo cuando  $S \frac{df}{dc} = 1$ . En tales circunstancias al sistema de difusión se le denomina ideal, siendo éste el que nosotros tomaremos para nuestro desarrollo. Con esta condición se define el coeficiente de permeabilidad aparente como:

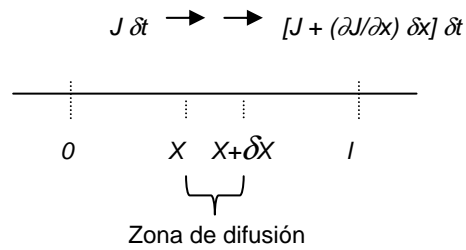
$$P = D S \quad 3.5$$

### 3.1 Ecuación general de la difusión de compuestos a través de una membrana.

Desde el punto de vista termodinámico, podemos considerar la difusión como un transporte de materia que resulta del movimiento aleatorio de las moléculas [Mu96].

Supongamos una membrana, o tabique poroso, que separa dos compartimentos, en uno de los cuales hay más moléculas que en el otro. Como consecuencia de la diferencia de concentraciones se generan flujos de materia en el sistema, cuyo resultado es la tendencia a igualar las concentraciones en los sistemas. Consideremos, tal como indica la figura 3.1.1, dos planos en las posiciones  $x$  y  $x+\delta x$ , que denotan las caras de una región de la membrana en la que hemos efectuado un corte.





**Figura 3.1.1** Corte transversal de una membrana.

Al existir un proceso difusional, tanto  $J$  como  $c$  variaran con  $x$  y  $t$ . Si en una posición  $x$  de la membrana el flujo es  $J$ , en otra posición  $x+\delta x$  este será  $J+\delta J$ . Luego el cambio de concentración en el corte de membrana comprendido entre  $x$  y  $x+\delta x$ , será igual a la cantidad de gas que penetra en el corte menos la que sale, es decir:

$$dc = \frac{J\delta t - \left[ J + \left( \frac{\partial J}{\partial x} \right) \delta x \right] \delta t}{\delta x} \quad 3.1.1$$

o bien:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = - \frac{\delta J}{\delta x} \quad 3.1.2$$

ecuación en la que haciendo tender  $\delta x \rightarrow 0$  y  $\delta t \rightarrow 0$ , se obtiene:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad 3.1.3$$

### 3.5 Variación de la solubilidad con la presión.

---

Teniendo en cuenta la ecuación 3.3, e introduciéndola en la ecuación 3.1.3, obtenemos:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad 3.1.4$$

Una breve inspección de la ecuación 3.1.4 nos permite distinguir tres tipos de sistemas:

a) Sistemas ideales (homogéneos).

Aquellos que obedecen la ley de Fick. Es decir, aquellos en los que pueden considerarse  $D_T$  y  $S$  constantes y  $D_T \equiv D$ .

b) Sistemas dependientes de la concentración.

Aquí se incluyen aquellos sistemas donde  $S$  y, generalmente,  $D_T$ , son funciones de la concentración  $c$  (o actividad  $a$ ). Es decir, el coeficiente de difusión que se define a través de la ley de Fick es  $D = D(c)$  ( $D = D(a)$ ). A estos sistemas se los denomina *Fickianos* [Fu61].

c) Sistemas no-homogéneos.

En tales sistemas  $D_T$  y  $S$  son funciones de otras variables, como la posición. A dichos sistemas se los denomina *no-Fickianos*, y el uso de la ecuación 3.1.4 puede originar resultados erróneos [Pe67].

Para sistemas homogéneos, la ecuación 3.1.4 puede expresarse como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad 3.1.5$$



llamada *segunda ley de Fick*.

### 3.1.1 Estado estacionario.

En nuestras medidas, siempre se parte de una situación de vacío ( $c = 0$ ) en el instante inicial ( $t = 0$ ), y posteriormente se mantienen las concentraciones ( $c_a$  en la cámara alta, y  $c_b$  en la cámara baja) constantes durante todo el resto de la medida. Con estas condiciones, después de un tiempo suficientemente largo, se alcanza el estado estacionario. Éste se caracteriza porque la concentración de gas es constante en el tiempo en cada punto. Teniendo en cuenta esta situación, y suponiendo que el sistema es homogéneo, podemos integrar la ecuación 3.1.5 para  $x$ , y comparando con la primera ley de Fick, observar que  $J$  es constante en todos los puntos, una vez alcanzado el estado estacionario. Si  $D$  también es constante respecto a  $x$ , se puede integrar esta primera ley de Fick, y obtener la ecuación:

$$J = -D \frac{c_b - c_a}{l} \quad 3.1.6$$

donde  $J$  es el flujo total a través de la membrana, y  $l$ , el espesor de la misma.

Si suponemos que la concentración sigue la ley de Henry ( $c = p S$ ), podemos escribir la ecuación 3.1.4 como:

$$J = -DS \frac{p_b - p_a}{l} = -P \frac{p_b - p_a}{l} \quad 3.1.7$$

donde  $p_a$  es la presión en la cámara alta,  $p_b$  la presión en la cámara baja, y  $P$  la permeabilidad.

**3.1.2 Estado transitorio.**

En la bibliografía podemos encontrar distintas soluciones a la segunda ley de Fick para distintas condiciones de contorno [Cr75], [Ca59]. De acuerdo con la técnica experimental utilizada, éstas son:

$$\begin{aligned} c &= 0 & 0 < x < l & ; & t = 0 \\ c &= c_a & x = 0 & ; & t > 0 \\ c &= c_b & x = l & ; & t > 0 \end{aligned}$$

Con estas condiciones de contorno se puede dar una solución a la ecuación 3.1.5 como la siguiente:

$$c = c_a + (c_b - c_a) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_a \cos n\pi - c_b}{n} \sin \frac{n\pi x}{l} e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}} \quad 3.1.8$$

La cantidad de gas transportado  $Q(t)$ , desde  $x = 0$  hasta  $x = l$  durante el tiempo  $t$ , será:

$$Q(t) = \int_0^t J(x=l, \tau) d\tau = -D(c_b - c_a) \frac{t}{l} + \frac{2l}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_a \cos n\pi - c_b}{n^2} \left( 1 - e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}} \right) \quad 3.1.9$$

Teniendo presente que las medidas experimentales suelen llevarse a cabo manteniendo una presión (concentración) en la cámara baja mucho menor que en la cámara alta ( $p_b < 2\% p_a$ ), podemos suponer  $c_b = 0$ , sin pérdida de generalidad. Con esto la ecuación 3.1.9 puede simplificarse a:

$$Q(t) = \frac{Dc_a t}{l} + \frac{2lc_a}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi}{n^2} \left( 1 - e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}} \right) \quad 3.1.10$$

Teniendo en cuenta que para el estado estacionario ( $t \rightarrow \infty$ ) [Co93]:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi}{n^2} \left( 1 - e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}} \right) = -\frac{\pi^2}{12} \quad 3.1.11$$

se deduce que la cantidad de gas transferido desde la cámara alta a la baja, atravesando la membrana, una vez alcanzado dicho estado vale:

$$Q(t) = \frac{Dc_a}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad 3.1.12$$

Es decir, en el proceso de difusión, superado el régimen transitorio, la cantidad de gas que atraviesa la membrana varía linealmente con el tiempo. Dicha recta intercepta al eje del tiempo en un punto denominado tiempo de retardo (*time lag*),  $\theta$ :

$$\theta = \frac{l^2}{6D} \quad 3.1.13$$

Así, conociendo  $Q(t)$ , se puede calcular el coeficiente de difusión, utilizando las ecuaciones 3.1.12 y 3.1.13 [Ba51], [Ke93]. Al mismo tiempo, conociendo la pendiente de la recta  $Q(t)$  ( $= Dc_a / l$ ), y utilizando la ley de Henry se deduce, para el estado estacionario:

$$\frac{Dc_a}{l} = DS \frac{P_a}{l} = P \frac{P_a}{l} \quad 3.1.14$$

Las ecuaciones 3.1.14 y 3.1.7 son idénticas, como cabría esperar.

### 3.5 Variación de la solubilidad con la presión.

---

El coeficiente de permeabilidad aparente, bajo estas condiciones de régimen estacionario, puede obtenerse a partir de la siguiente ecuación [Co95].

$$P = \frac{273}{76} \frac{VL}{ATp_a} \frac{dp(t)}{dt} \quad 3.1.15$$

siendo,  $V$  el volumen de la cámara baja,  $A$  el área efectiva del film,  $L$  el espesor del film,  $p_a$  la presión en la cámara alta,  $T$  la temperatura absoluta a la que se encuentra la membrana y  $dp(t) / dt$  es la velocidad con que varía la presión en la cámara baja.

### 3.2 Modelo lamelar.

Debido a que los filmes tenían un espesor muy pequeño, las medidas del tiempo de retardo presentaban, a temperaturas moderadas y altas, valores muy pequeños. Esto introduce errores en la determinación del coeficiente de difusión. Con el fin de disminuir estos errores se realizaron las medidas a través de baterías de tres filmes. Éstas se preparaban prensando tres filmes mediante un rodillo. De este modo, obtuvimos un considerable aumento del tiempo de retardo y una disminución de los errores relativos que acompañaban a la medida del coeficiente de difusión. Con el fin de estudiar posibles alteraciones en los resultados, procedentes del efecto de las capas límite, hicimos también algunas medidas con 1 capa, 2 capas, 3 capas, etc. Los resultados serán comentados más adelante, pero, en este apartado, expondremos el marco teórico necesario para interpretarlos.

Siguiendo un camino paralelo al de Ash, Barrer y Petropoulos [As63], vamos a hacer un estudio teórico de la difusión a través de una membrana laminada en capas sucesivas de dos tipos diferentes, A y B. La figura 3.2.1 muestra un esquema de esta membrana.

La membrana esta limitada por los planos  $x = 0$  y  $x = l$ , la difusión se produce en el sentido de incremento de  $x$ , y se supone que los coeficientes de difusión,  $D_A$  y  $D_B$ , no dependen de la concentración. Suponemos también, que la disolución entre las fases sigue la ley de

Henry,  $c_A = S_A c_g$  y  $c_B = S_B c_g$ , y por tanto:  $c_A = S_A / S_B c_B = k c_B$  (donde  $k \equiv S_A / S_B$ ).

Supondremos que inicialmente la membrana se encuentra libre de gas, tal como se desprende de la técnica experimental empleada. El sistema se mantiene en condiciones isoterma durante toda la experiencia. Posteriormente, aplicamos sobre la membrana una concentración de gas en  $x = 0$ , y mantenemos prácticamente nula dicha cantidad en el compartimento situado en contacto con la cara  $x = l$  de la membrana. Las concentraciones  $c$ , los flujos  $q$ , los espesores de las capas  $a$  y  $b$ , y la numeración de las mismas se muestra en la figura 3.2.1. Las concentraciones en las interfaces,  $c_r(t)$ , dependen del tiempo, en el estado transitorio, y son constantes ( $c_r$ ), en el estacionario. Lo mismo ocurre con las concentraciones en el interior de cada una de las fases:  $c_{Ar}(x,t)$ ,  $c_{Br}(x,t)$  en el transitorio, y  $c_{Ar}(x)$ ,  $c_{Br}(x)$  en el estacionario. Los flujos  $q_r$ , en el transitorio dependen del tiempo, y en el estacionario valen todos lo mismo,  $q_s$ .

Las fracciones de volumen  $v_A$  y  $v_B$  de las fases A y B respectivamente, son:

$$\begin{aligned}v_A &= a / (a+b) = na / l \\v_B &= b / (a+b) = nb / l\end{aligned}\tag{3.2.1}$$

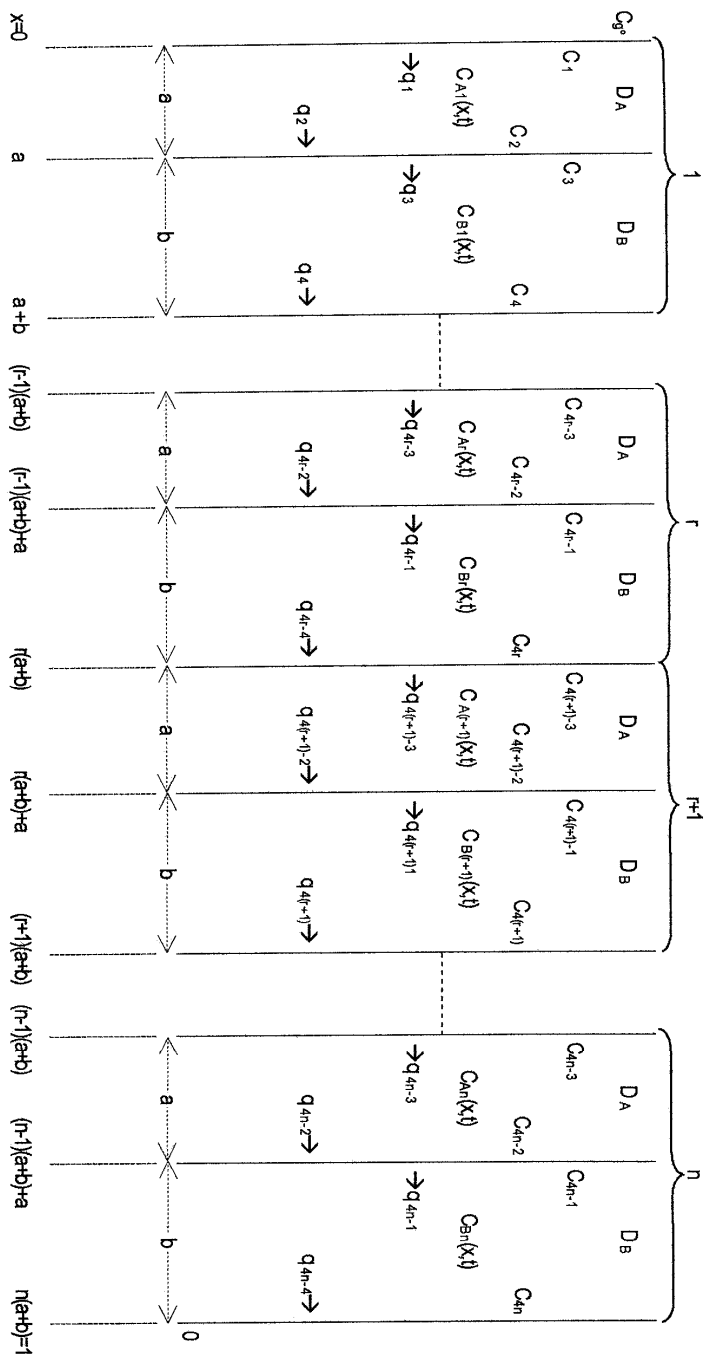


Figura 3.2.1 Notación de los flujos, concentraciones y espesores.

### 3.2.1 Estado estacionario.

Utilizando la notación expuesta en la figura 3.2.1, en el estado estacionario, podemos plantear las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}q_s &= D_A (c_{4r-3} - c_{4r-2}) / a \\ &= D_B (c_{4r-1} - c_{4r}) / b\end{aligned}\quad 3.2.2$$

para  $r = 1, 2, \dots, n$ .

Sumando estas ecuaciones, ordenándolas, y teniendo en cuenta que  $c_{4n} = 0$ , podemos obtener:

$$q_s = \frac{c_1}{l} \frac{D_A D_B}{v_A D_B + k v_B D_A} \quad 3.2.3$$

Ecuación que nos permite definir un coeficiente de difusión total,  $D_e$  independiente del numero de capas,  $n$ :

$$D_e \equiv \frac{D_A D_B}{v_A D_B + k v_B D_A} \quad 3.2.4$$

De esta forma podemos reescribir la ecuación 3.2.3 como:

$$q_s = \frac{c_1}{l} D_e \quad 3.2.5$$

Es decir, resulta la primera ley de Fick en el estado estacionario, para una sola membrana de espesor  $l$  y coeficiente de difusión aparente  $D_e$ , siendo  $c_1 = c(x=0) - c(x=l)$ .

### 3.2.2 Estado transitorio.

Es especialmente interesante el estudio del tiempo de retardo que se produce en el estado transitorio. Para calcularlo utilizaremos la notación de la figura 3.2.1. Partiendo de las ecuaciones de conservación de la masa para cada capa:

$$q_{4r-2} = q_{4r-1}$$

$$\frac{\partial c_{Ar}}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_{Ar}}{\partial x^2} \quad ; \quad \frac{\partial c_{Br}}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 c_{Br}}{\partial x^2} \quad 3.2.6$$

donde  $r = 1, 2, \dots, n$ ; integrando respecto a  $x$ , sumando ecuaciones, y ordenando obtenemos una expresión que nos permite determinar el flujo de salida,  $q_{4n}$  [As63]. Conociendo este flujo y teniendo en cuenta las condiciones de contorno:

$$c(0, t) = c_1 ; c_{Ar}(x, 0) = 0 ; c_{Br}(x, 0) = 0 \quad r = 1, 2, \dots, n$$

podemos integrarlo respecto del tiempo y conocer la cantidad de gas que ha atravesado la membrana en función del tiempo,  $Q(t)$  [As63].

Esta función  $Q(t)$ , para valores muy grandes de  $t$  ( $t \rightarrow \infty$ ), toma la forma  $Q_a = q_s (t - \theta)$ , donde  $\theta$  es el tiempo de retardo.

De acuerdo con [As63] este tiempo de retardo vale:

$$\theta = \frac{v_A D_B + k v_B D_A}{6 D_A D_B} \left( v_A + \frac{v_B}{k} \right) l^2 \left( 1 - \frac{1}{n^2} \right) + \frac{l^2}{n^2} \frac{v_A^3 D_B^2 + k v_B^3 D_A^2 + 3 v_A v_B D_A D_B (k v_A + v_B)}{6 D_A D_B (v_A D_B + k v_B D_A)} \quad 3.2.7$$

Teniendo en cuenta que:

$$v_A = a / (a+b)$$

$$v_B = b / (a+b)$$



$$l = n (a+b)$$

Podemos escribir la ecuación 3.2.7 como:

$$\theta = \frac{aD_B + kbD_A}{6D_A D_B} \left( a + \frac{b}{k} \right) (n^2 - 1) + \frac{a^3 D_B^2 + kb^3 D_A^2 + 3abD_A D_B (ka+b)}{6D_A D_B (aD_B + kbD_A)} \quad 3.2.8$$

Suponiendo que los dos materiales que forman la membrana tienen el mismo coeficiente de difusión ( $D_A = D_B = D$ ), la ecuación 3.2.8, puede simplificarse a la expresión:

$$\theta = \frac{a+kb}{6D} \left( a + \frac{b}{k} \right) (n^2 - 1) + \frac{a^3 + kb^3 + 3ab(ka+b)}{6D(a+kb)} \quad 3.2.9$$

Si además suponemos que los coeficientes de solubilidad de las dos capas son iguales ( $k = 1$ ), la ecuación 3.2.9 se simplifica a la misma ecuación que nos permite calcular el tiempo de retardo de una membrana continua de espesor  $l = n (a+b)$ :

$$\theta = \frac{l^2}{6D} = n^2 \frac{(a+b)^2}{6D} = n^2 \theta_1 \quad 3.2.10$$

Siendo  $\theta_1$  el tiempo de retardo para una membrana de espesor  $a+b$ .

Hemos encontrado un resultado semejante haciendo uso del método desarrollado por Frisch [Fr57] en trabajos relacionados con el estudio del flujo de energía en forma de calor a través de láminas metálicas. Para ello, hemos supuesto que el flujo de materia a través de cada una de las capas de membrana superpuestas se produce de igual modo que el flujo de energía calorífica, así suponemos que:

### 3.5 Variación de la solubilidad con la presión.

- 1.- Cada lámina es una membrana homogénea.
- 2.- Los coeficientes de difusión son independientes de la concentración en cada lámina.
- 3.- La ley de Henry gobierna la distribución de gas que se difunde entre cada par de láminas.

Bajo estas condiciones, puede demostrarse [As65] (véase apéndice II) que el tiempo de retardo de un sistema formado por  $n$  láminas esta relacionado con el tiempo de retardo para una sola, por medio de la ecuación:

$$\theta = \left[ \sum_{i=1}^n \left( \frac{l_i}{D_i} \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right) \right]^{-1} \left[ \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{l_i^2}{2D_i} \sum_{j=0}^n \left( \frac{l_j}{D_j} \prod_{k=0}^{j-1} k_k \right) - \frac{l_i^3}{3D_i^2} \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right\} + \sum_{i=1}^n \left\{ \left( \frac{l_i}{D_i} \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right) \sum_{\beta=i+1}^n \left\{ \frac{l_\beta}{\prod_{j=0}^{\beta-1} k_j} \sum_{\beta=\beta}^n \left( \frac{l_\beta}{D_\beta} \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right) - \frac{l_\beta^2}{2D_\beta} \right\} \right\} \right] \quad 3.2.11$$

donde  $D_i$  es el coeficiente de difusión de las partículas que se difunden en la fase  $i$ -ésima (siendo  $i = 1, 2, \dots, n$ ), supuesto independiente de la concentración, tiempo y posición;  $k_i$  es el coeficiente de distribución entre las fases y  $l_i$  es el espesor de cada lámina.

Particularizando para  $n = 1, 2, 3$  y  $4$  láminas, suponiendo  $k_i = 1$ , y  $D_i$  y  $l_i$  idénticas en todas las láminas, se deduce para el tiempo de retardo, que:

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_1 & n &= 1 \\ \theta &= 4 \theta_1 & n &= 2 \\ \theta &= 7 \theta_1 + f_3(l_i, D_i, k_i) & n &= 3 \\ \theta &= 10 \theta_1 + f_4(l_i, D_i, k_i) & n &= 4 \end{aligned}$$

donde  $f_3(l_i, D_i, k_i) = 2 \theta_1$  y  $f_4(l_i, D_i, k_i) = 6 \theta_1$ , cuando nos encontramos en el caso ideal [Ga98].

Tanto de la ecuación 3.2.10, como de la ecuación 3.2.11, se deduce que, bajo las suposiciones efectuadas, encontramos el mismo resultado para el tiempo de retardo, siendo éste idéntico al de una membrana homogénea cuyo espesor sea  $n$  veces el de una lámina.

### **3.3 Modelo dual.**

Es comúnmente aceptado que, en todo proceso de permeación de gases a través de una membrana, el primer paso es la disolución del gas en la misma. Para cuantificar este fenómeno, se utiliza una magnitud denominada coeficiente de solubilidad,  $S$ . Como hemos supuesto en los apartados anteriores, para polímeros amorfos se cumple la ley de Henry,  $c = S p$ . Para muchos polímeros cristalinos se produce una desviación negativa de esta ley en valores altos de la presión. Meares sugirió en sus trabajos [Me54], [Me57] y [Me58], que en estos polímeros cristalinos, existen microcavidades congeladas en la estructura del polímero, cuando éste se encuentra por debajo de la temperatura de transición vítrea. Estas microcavidades inmovilizan parte de las moléculas de gas disueltas en el polímero. En 1958, Barrer supuso que había dos mecanismos de disolución del gas: la disolución normal, y el llenado de las microcavidades [Ba58]. Posteriormente, algunos investigadores se percataron de que la disolución de algunos gases en ciertas membranas, podía descomponerse en una combinación de la ley de Henry por una parte y, por otra de tipo Langmuir [Vi61], [Mi63a], [Mi63b]. En 1965, Vieth y Sladek postularon que sólo las moléculas inmovilizadas eran las que tenían un comportamiento tipo Langmuir [Vi65]. Esto permitió una formulación matemática que hoy en día se llama *Modelo dual de sorción* [Ba58], [Vi76]:

$$c = c_D + c_H = S_D p + \frac{C_H' b p}{1 + b p} \quad 3.3.1$$

donde:  $c$  representa la concentración;  $c_D$  y  $c_H$  son las concentraciones de moléculas del gas que se encuentran disueltas en la membrana en los modos de Henry y Langmuir, respectivamente;  $S_D$  es el coeficiente de solubilidad de la ley de Henry;  $b$  es una constante de afinidad de las

### 3.5 Variación de la solubilidad con la presión.

---

microcavidades;  $C_H'$  es una constante que representa la capacidad de saturación de las microcavidades; y  $p$  es la presión.

Este modelo supone que las moléculas que contribuyen a la difusión, son solamente las que cumplen la ley de Henry. Esto se debe a que en el modelo de Langmuir las moléculas del gas se suponen atrapadas dentro de los huecos del polímero, quedando así inmovilizadas. De esta forma, la primera ley de Fick queda como:

$$J = -D \frac{dc_D}{dx} \quad 3.3.2$$

y por tanto el coeficiente de permeabilidad en el estado estacionario vale:  $P = S_D D$ .

En 1970, Petropoulos [Pe70] estudió la posibilidad de que la población de moléculas, disueltas según el modo Langmuir, poseyera cierta movilidad, y propuso una formulación más general de la primera ley de Fick modificando la ecuación 3.3.2 por:

$$J = -\frac{D_D C_D + D_H C_H}{RT} \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \quad 3.3.3$$

donde  $\mu$  es el potencial químico del gas y,  $D_D$  y  $D_H$  son, respectivamente, los coeficientes de difusión termodinámicos de las moléculas de gas absorbidas por cada uno de los mecanismos.

Expresando ahora el potencial químico en términos de presión:

$$\mu = \mu_o + RT \ln a \cong \mu_o + RT \ln p \quad 3.3.4$$

podemos escribir la ecuación 3.3.3 como:

$$J = -D_D \frac{C_D + FC_H}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad 3.3.5$$

donde  $F = D_H / D_D$ . Nótese que se alcanzaría una mayor generalidad expresando el resultado en función de la actividad.

Comparando las ecuaciones 3.3.5 y 3.1.7, podemos definir el coeficiente de permeabilidad termodinámico como:

$$P_T = D_D \frac{C_D + FC_H}{p_2} = S_D D_D \left( 1 + \frac{FK}{1 + bp_a} \right) \quad 3.3.6$$

donde:  $p_a$  es la presión en la cámara alta;  $K = C_H'b/S_D$  y  $F = D_H / D_D$  [Pa79],[Ga97b],[Ke93].

El coeficiente de permeabilidad termodinámico se relaciona con el observado,  $\bar{P}$ , por:

$$\bar{P} = \frac{J_S}{\Delta p} = \frac{\int_{p_1}^{p_2} P_T dp}{p_a - p_b} \quad 3.3.7$$

siendo  $J_S$  el flujo estacionario, y,  $p_b$  y  $p_a$  las presiones aplicadas en las cámaras baja y alta, respectivamente.

### **3.4 Relación del volumen libre con la temperatura.**

La temperatura es una de las magnitudes que más influye en los estudios de permeabilidad y difusión de gases a través de membranas. Pequeñas variaciones de temperatura, pueden dar lugar a grandes variaciones en la permeabilidad y en el coeficiente de difusión. A lo largo de la segunda mitad de este siglo, se han desarrollado diversas teorías que intentan explicar este fenómeno. En nuestro caso, siguiendo la línea utilizada por Stern y sus colaboradores [St72], [St83], [St86], hemos

### 3.5 Variación de la solubilidad con la presión.

---

hecho uso del modelo del volumen libre de Fujita [Fu61]. Esto nos permite caracterizar la difusión de pequeñas moléculas a través de polímeros semicristalinos mediante la expresión de Kreituss y Frisch [Kr81], expresión modificada de la correspondiente al modelo del volumen libre de Fujita [Fu61]:

$$D = RTA_d \exp\left(\frac{-B_d}{\phi_a v_f}\right) \quad 3.4.1$$

donde  $\phi_a$  es la fracción de volumen del polímero amorfo,  $v_f$  es la fracción de volumen libre, y  $A_d$  y  $B_d$  son dos parámetros que dependen del tamaño de la molécula permeante,  $T$  y  $R$  son la temperatura absoluta y la constante universal de los gases, respectivamente. En primera aproximación  $B_d$  vale 1, pero, en un tratamiento más riguroso, depende de la relación entre el tamaño mínimo de los huecos del polímero para que las moléculas puedan permear, y el tamaño de las moléculas.

La fracción de volumen libre depende de la presión en la cámara alta, de la temperatura, y de la concentración de moléculas permeantes ocupando volumen libre del polímero. Esta dependencia puede expresarse por la relación [St72]:

$$v_f(T) = v_{fs}(T_s, p_s) + \alpha(T - T_s) - \beta(p - p_s) + \gamma v \quad 3.4.2$$

donde  $v_{fs}(T_s, p_s)$  es la fracción de volumen libre a una temperatura y una presión de referencia  $T_s$  y  $p_s$ ;  $\alpha (= \partial v_f / \partial T)_s$  y  $\beta (= \partial v_f / \partial p)_s$  son los coeficientes de expansión térmica y compresibilidad, respectivamente; y  $\gamma (= \partial v_f / \partial v)_s$  es un coeficiente que define la efectividad del gas penetrante como plastificante. El estado de referencia, denotado por el subíndice  $s$ , suele ser la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero puro a la presión de una atmósfera. A bajas presiones, como las utilizadas en este trabajo, la expresión anterior se puede simplificar a:

$$v_f(T) = v_{fS}(T_S) + \alpha(T - T_S) \quad 3.4.3$$

En el caso de polímeros semicristalinos una buena aproximación para calcular la fracción de volumen libre puede darse por medio de la relación:

$$v_f(T) = \frac{v_a(T) - v_c(T)}{v_a(T)} \quad 3.4.4$$

donde  $v_a$  y  $v_c$  son respectivamente el volumen específico de las fases amorfa y cristalina del polímero [Co96a],[Co97].

Conociendo la variación de  $v_f(T)$  para el polímero completamente amorfo o cristalino, podemos obtener una aproximación a lo que sucederá en el caso de polímeros semicristalinos, haciendo uso de la ecuación 3.4.4.

### **3.5 Variación de la solubilidad con la presión.**

Experimentalmente se ha observado que en polímeros amorfos, trabajando por encima de la temperatura de transición vítrea, y a presiones bajas, la solubilidad presenta una variación lineal con la presión, mientras que, a presiones moderadas o altas, dicha tendencia desaparece [Fl86]. Ello parece indicar que a bajas presiones la ley de Henry se satisface generalmente, mientras que a moderadas y altas presiones la teoría que explica la variación de la solubilidad con la presión viene dada por la relación de Flory-Huggins [Fl53], [Pe93].

Por otro lado, el comportamiento de la absorción y adsorción de gases en polímeros amorfos y cristalinos es bien distinta. Mientras en los primeros podemos considerar que las curvas de sorción y desorción son prácticamente coincidentes, en membranas en estado vítreo se observa una histéresis bastante pronunciada [Fl86].

Los procesos de absorción y adsorción de gases en polímeros vítreos pueden generalmente interpretarse de acuerdo con el modelo

### 3.5 Variación de la solubilidad con la presión.

---

dual. Esto es así debido a que, desde el punto de vista práctico, el estado vítreo de un polímero puede ser observado como formado por microcavidades que se encuentran dispersas en la matriz polimérica. Por tanto, la absorción del gas ocurre por disolución en la parte homogénea de la matriz y por la adsorción en las microcavidades. Así pues, la solubilidad puede expresarse de acuerdo al modo dual de sorción, de modo similar a la concentración, esto es:

$$S = \frac{c}{p} = S_D + \frac{C_H' b}{1 + bp} \quad 3.5.1$$

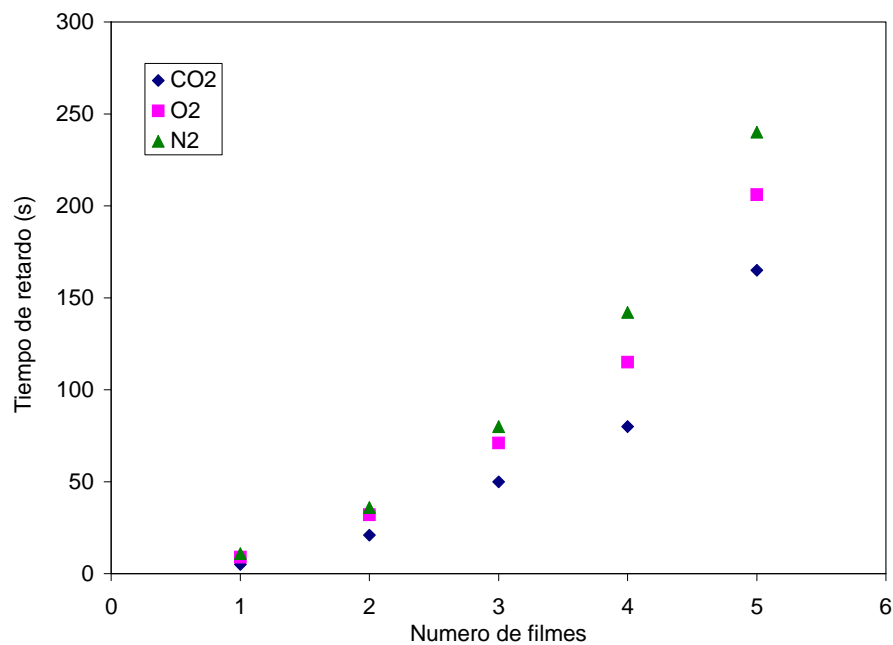
Esta ecuación tiende (cuando  $p \rightarrow \infty$ ) a una constante,  $S_D + C_H' b$ , para valores muy pequeños de  $p$  ( $bp \ll 1$ ), y a otra constante,  $S_D$ , para valores grandes de  $p$  ( $bp \gg 1$ ). En estos dos casos se estaría cumpliendo la ley de Henry, ahora bien, en el primero la constante englobaría los efectos de los dos mecanismos de disolución del gas: la disolución normal, y el llenado de las microcavidades.

Conociendo los valores de  $P$  y  $D$  en función de  $p$ , podemos calcular los valores de  $S$ . Si ahora ajustamos los datos experimentales de  $P$ , a una curva de la forma 3.3.6, obtenemos los valores de  $S_D$ ;  $D_D$ ;  $C_H' D_H$ ; y de  $b$ . Utilizando el valor obtenido de  $b$ , podemos hacer otro ajuste, esta vez de los valores de  $S$  frente a  $1 / (1+bp)$ . Finalmente, utilizando los resultados de estos dos ajustes, es fácil obtener los valores de  $S_D$ ;  $D_D$ ;  $D_H$ ; y  $C_H'$  [Ai92], [Mc92], [Co98].



## Resultados experimentales

En el modelo lamelar se apuntaba la necesidad de introducir una membrana de mayor espesor para disminuir el posible error que se comete en la medida de los tiempos de retardo pequeños y consecuentemente en la determinación del coeficiente de difusión (téngase en cuenta que el espesor de un film son  $23\ \mu\text{m}$ ). Es por ello por lo que nuestro primer paso se centró en el análisis de los tiempos de retardo para diferentes filmes prensados. En la figura 4.1 se muestran los diferentes tiempos de retardo obtenidos para baterías con distinto número de filmes.



**Figura 4.1** Tiempos de retardo en función del número de filmes de LLDPE 13 apilados.

Como puede observarse, el tiempo de retardo crece con el cuadrado del número de filmes. Por tanto los errores más grandes se cometen, sin duda, en la medida del tiempo de retardo (*time lag*) para un solo film. Con el fin de aumentar este tiempo y disminuir así los errores, el

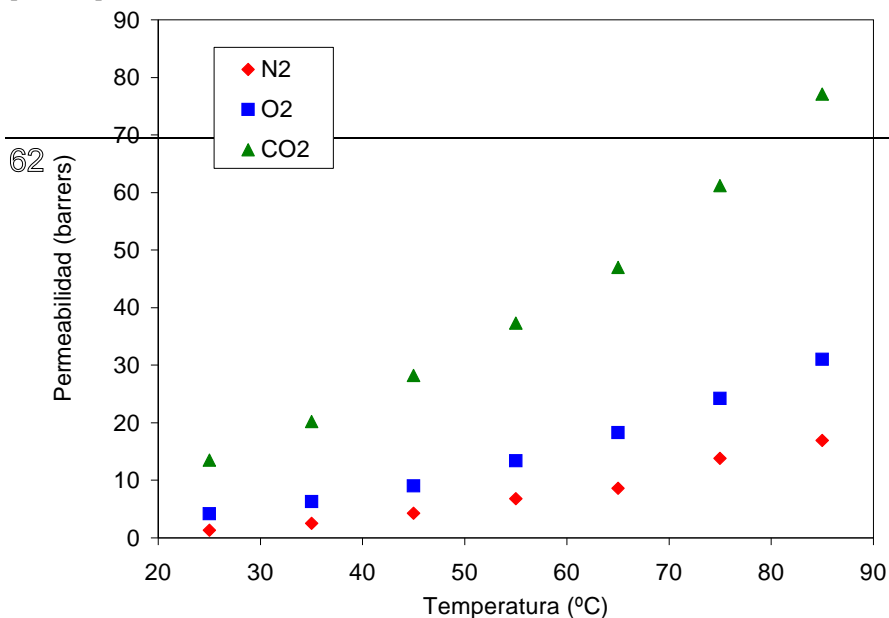
resto de las medidas se realizaron utilizando una batería de tres filmes en lugar de uno solo. Con ello se consiguió, en cada medida, multiplicar el tiempo de retardo por nueve, ya que éste es proporcional al cuadrado del espesor del film. Las baterías de filmes se prepararon prensando los tres filmes juntos mediante un rodillo. La fuerza ejercida por éste se aplicaba con las manos.

El hecho de que el tiempo de retardo crezca con el cuadrado del número de filmes nos lleva a suponer que el posible efecto de las capas límite es despreciable.

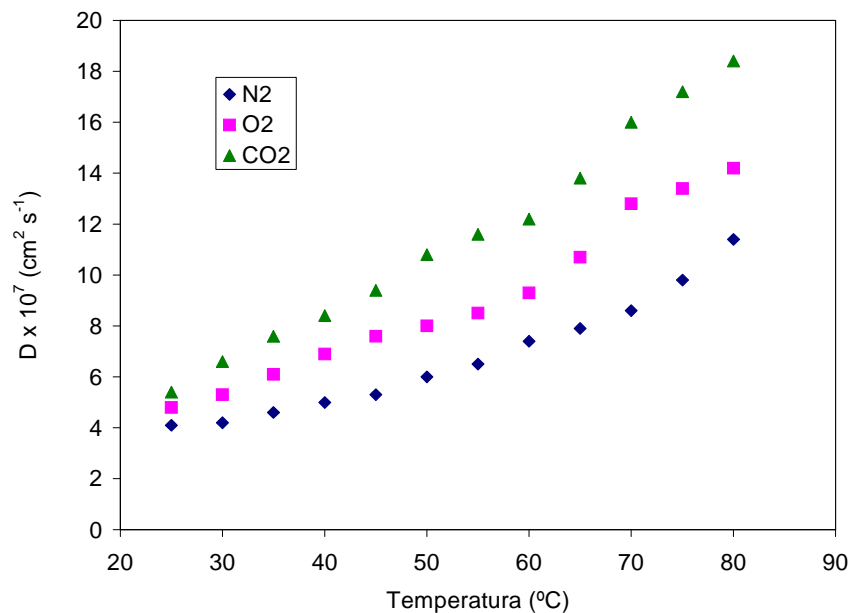
Nuestro trabajo se ha centrado en el estudio de los coeficientes de transporte de los gases  $N_2$ ,  $O_2$  y  $CO_2$  en los filmes LLDPE 7, LLDPE 12 y LLDPE 13. Los diámetros cinéticos moleculares de estos gases se encuentran en la relación  $d(N_2) > d(O_2) > d(CO_2)$  ( $d(N_2) = 0,365$  nm,  $d(O_2) = 0,350$  nm y  $d(CO_2) = 0,328$  nm) [GI94], y por tanto era de esperar que  $P(N_2) < P(O_2) < P(CO_2)$ . La misma relación cumplen los coeficientes de difusión y de solubilidad para la mayoría de las temperaturas.

### 4.1 Efecto de la temperatura sobre P, D y S.

La temperatura es una magnitud que afecta de forma considerable, tanto al coeficiente de permeabilidad, como al de difusión. Cuanta más energía térmica tiene una molécula, más fácil le resulta atravesar una barrera. Al mismo tiempo, cuanto más alta sea la energía de una membrana polimérica, más movilidad tendrán sus cadenas, y más fácil le resultará, tanto alojar las moléculas del gas penetrante, como permitir que éstas se desplacen en su interior. Era de esperar, por esta razón, que en todas nuestras medidas, tanto  $P$  como  $D$  se incrementen con la temperatura. En algunos casos, este incremento se hace sustancialmente mayor a partir de  $45 - 50^\circ$  C. Dicho efecto también se ha observado en polietilenos sujetos a estiramientos longitudinal y transversal [Co96b], [Ga97a]. Los cambios observados en los coeficientes de permeabilidad y difusión con la temperatura, fueron también observados en un análisis del espectro de relajación mecánica. En él se distinguían dos picos alrededor de  $27$  y  $52^\circ$  C correspondientes al incremento observado en la difusión [Co95].

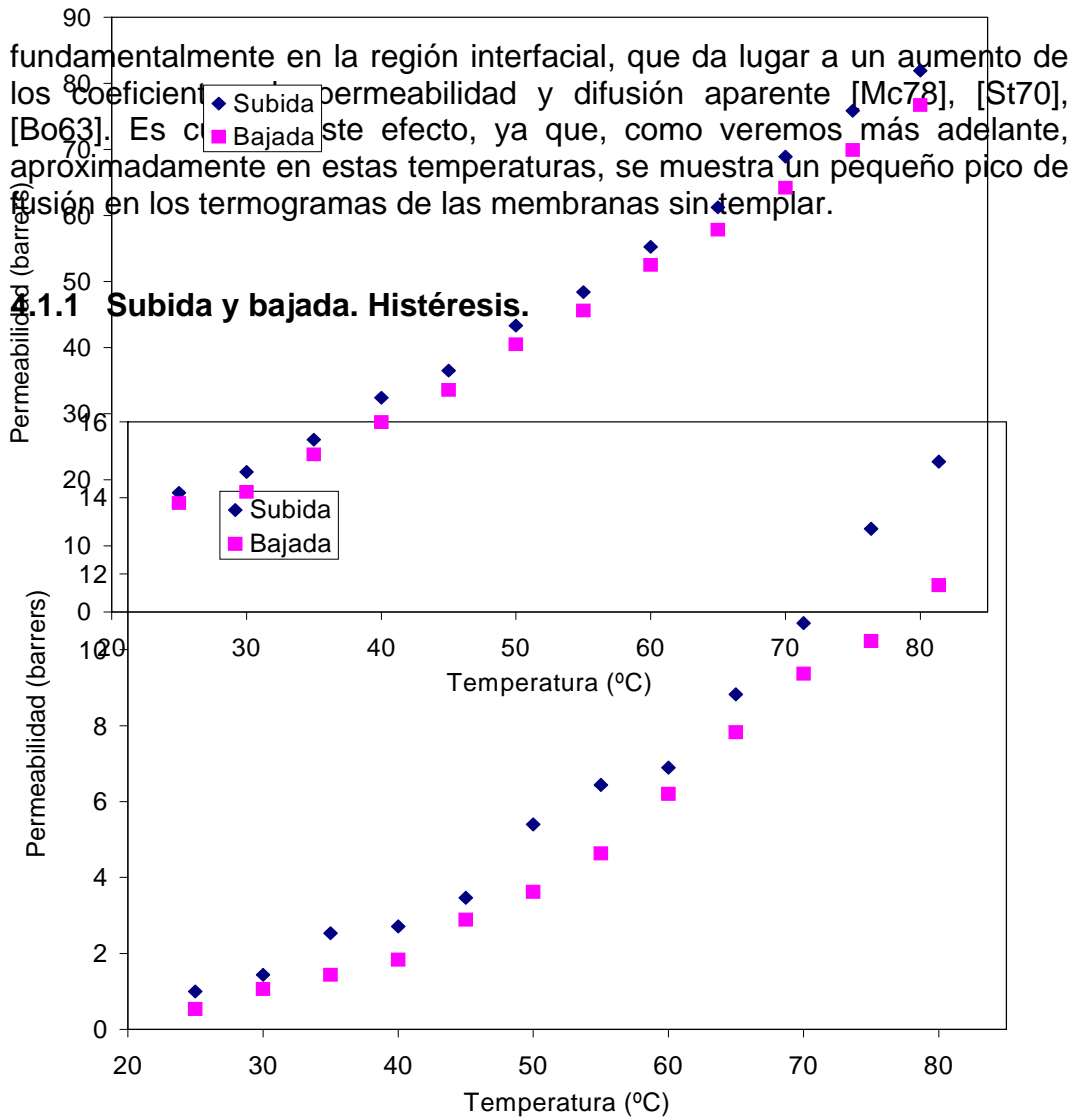


**Figura 4.1.1a** Permeabilidad del film LLDPE 13a a los gases N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> para distintas temperaturas.



**Figura 4.1.1b** Coeficiente de difusión del film LLDPE 13a los gases N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> para distintas temperaturas.

Teniendo en cuenta que dicho cambio obedece a la aparición de un pico en la relajación  $\alpha$  a la temperatura  $T_{\alpha}$ , correspondiente a la aparición de la fase cristalina, debe originarse un cierto tipo de movimientos en el cristal,



**Figura 4.2.2a** Coeficientes de permeabilidad del N<sub>2</sub>, en función de la temperatura, para filmes de LLDPE 7 templados, medidos siguiendo dos secuencias: a) subida desde 25° a 85° C de 5 en 5° C y b) bajada desde 85° a 25° C de 5° en 5° C.

**Figura 4.2.2b** Coeficientes de permeabilidad del CO<sub>2</sub>, en función de la temperatura, para filmes de LLDPE 12 templados, medidos siguiendo dos secuencias: a) subida desde 25° a 85° C de 5 en 5° C y b) bajada desde 85° a 25° C de 5° en 5° C.

Los primeros experimentos se realizaron con los filmes LLDPE 7 y LLDPE 12. En éstos se analizaba el cambio de la permeabilidad y del coeficiente de difusión aparente en función de la temperatura, siguiendo primero una serie ascendente, de 5° en 5° C, desde 25° C hasta 85° C, y después descendente desde 85° C hasta 25° C. La presión en la cámara alta era siempre la misma (155 Torr) para todas las medidas. Como se puede ver en las figuras 4.2.2a y 4.2.2b, se detectaron pequeñas diferencias entre los valores de la serie ascendente y los de la descendente. Tales diferencias eran tanto más acusadas conforme aumentábamos la temperatura. El nitrógeno presentaba más histéresis que el dióxido de carbono.

Las diferencias encontradas, nos hicieron sospechar que se producía algún cambio morfológico en los filmes, cuando éstos permanecían un cierto tiempo a temperaturas altas. Por ello, se realizó un estudio del efecto del templado sobre los coeficientes *P*, *D* y *S*.

### **4.1.2 Templado de los filmes de polietileno.**

El estudio de los efectos del templado comenzó con los filmes LLDPE 7 y LLDPE 12, templados durante 2 horas a 80° C. Posteriormente, se estudió el film LLDPE13 sometido a distintos tiempos de templado a 85° C.

El primer paso para llevar a cabo el templado de un film, era colocarlo en la celda portamembranas. Ésta, se sumergía en el baño termostatzado a la temperatura de templado deseada, y permanecía allí durante el tiempo requerido en cada caso. Posteriormente, se dejaba enfriar a temperatura ambiente y se realizaban las medidas de permeación. En el caso del LLDPE 13, en lugar del baño termostatzado, se utilizó un horno a la temperatura fija de 85° C para realizar el templado.

Se utilizaron las temperaturas de 80 y 85° C para el templado, porque en los termogramas de los filmes se observan anchos picos de fusión entre 90 y 130° C aproximadamente, que se corresponden con la endoterma de fusión del polietileno en cada caso. Al mismo tiempo, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de 85° C es fácil trabajar experimentalmente con el baño termostatzado.

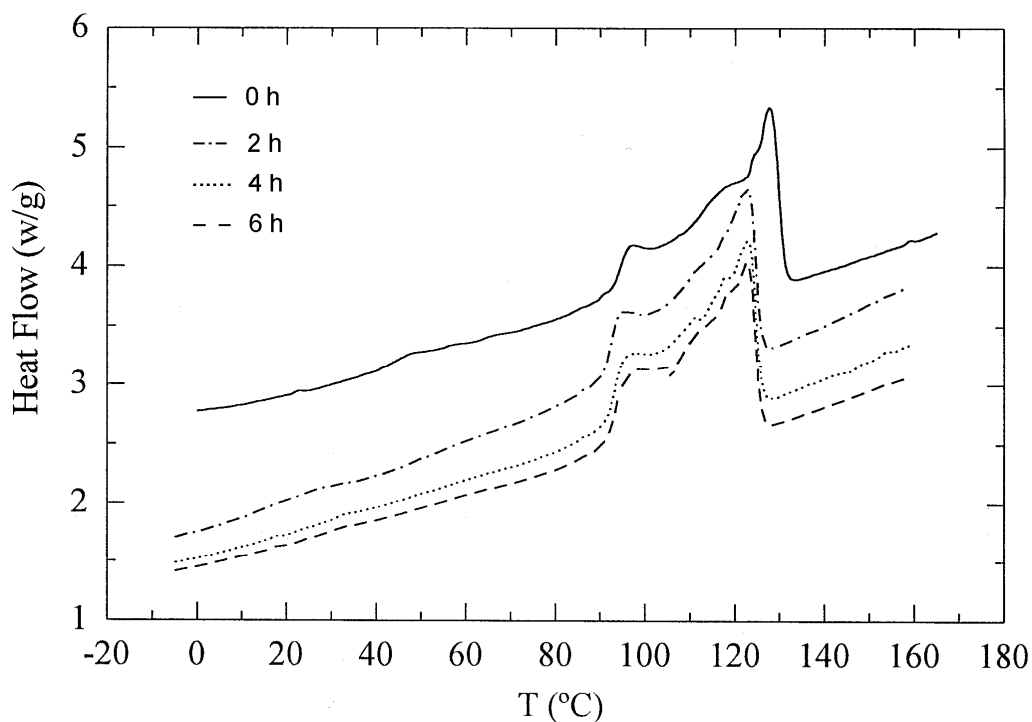
Los cambios en la morfología de los filmes, que se producían como consecuencia del templado, eran cualitativamente investigados por calorimetría diferencial de barrido (DSC), utilizando para ello un Metler Toledo 831-DSC. También se llevaron a cabo medidas de birrefringencia.

Los termogramas obtenidos se muestran en las figuras 4.1.3a y 4.1.3b. En la primera de ellas se observa el termograma correspondiente al LLDPE 13 para diferentes tiempos de templado: 0, 2, 4, 6 h. La segunda corresponde al mismo film y en ella se ven dos termogramas correspondientes a 0 y a 24 h. de templado.

La curva mostrada en la figura 4.1.3a presenta un pico borroso en la vecindad de los 40° C, en el film sin templar (0 h). Este mismo pico se aprecia mejor en la curva sin templado de la figura 4.1.3b. En las dos figuras se observa que este pico desaparece con el templado.

Este pico, característico de los filmes de LLDPE, presumiblemente refleja la fusión de pequeñas entidades cristalinas en el seno del film, que suponemos particularmente presentes en las interfases amorfo-cristalinas de cada una de las capas ABC constituyentes, de diferente densidad y composición. El templado posiblemente elimina estas zonas cristalinas y

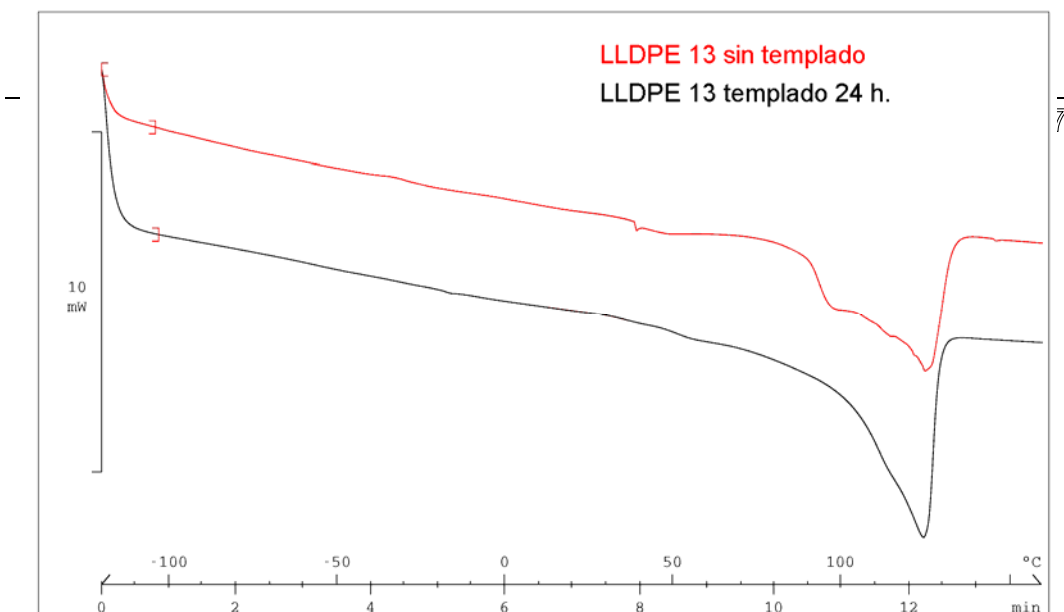
es por ello que no aparece dicho pico en los termogramas del film templado.



**Figura 4.1.3a** Termogramas del LLDPE 13 con distintos tiempos de templado.

Las endotermas presentan un comportamiento semejante entre 90° C y 130° C, aproximadamente. Este pico representa la fusión y está centrado alrededor de los 120° C, siendo independiente del tiempo de templado.

Por otro lado, el templado no afecta de forma significativa a la birrefringencia de los filmes. Los valores obtenidos de  $10^{-3} \Delta n$ , a la temperatura ambiente, eran de  $1,4 \pm 0,03$ ,  $1,58 \pm 0,03$ ,  $1,64 \pm 0,06$ ,  $1,58 \pm 0,06$ ,  $1,46 \pm 0,11$ ,  $1,55 \pm 0,09$ , para los filmes cuyos tiempos de templado eran 0, 2, 4, 6, 12, y 24 h., respectivamente.



**Figura 4.1.3b** Termogramas del LLDPE 13 sin templado y con 24 h. de templado.

El hecho por el cual el tiempo de templado no influye sobre la birrefringencia, ni tampoco sobre la endoterma de fusión, sugiere que el incremento observado en la permeabilidad a través de filmes templados, respecto a los filmes sin templar, se debe a cambios morfológicos que aparecen por la fusión de pequeños cristales al aumentar la temperatura. Este hecho es también corroborado por lo observado en otros estudios mecánicos y difusivos de otros polietilenos, dentro de la relajación  $\alpha$  [Co95].

Los coeficientes de permeabilidad del LLDPE 7 y del LLDPE 12 son bastante similares (siendo los de este último film ligeramente mayores), y en los dos casos experimentan un incremento notable con el templado. En la tabla 4.1.1 podemos ver este efecto, que llega a ser del 275 % en el caso del LLDPE 7, a 25° C, para el O<sub>2</sub>.

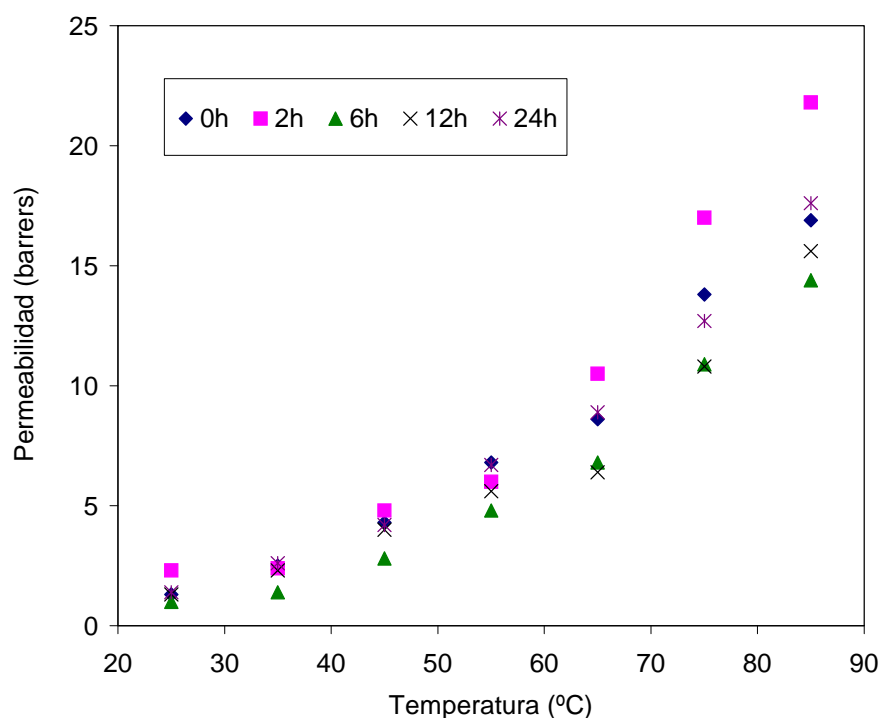
|        | Muestras sin templar |       |        |       |       |        | Muestras templadas |       |        |       |       |
|--------|----------------------|-------|--------|-------|-------|--------|--------------------|-------|--------|-------|-------|
| T (°C) | P(N2)                | P(O2) | P(CO2) | D(N2) | D(O2) | D(CO2) | P(N2)              | P(O2) | P(CO2) | D(N2) | D(O2) |
| D(CO2) |                      |       |        |       |       |        |                    |       |        |       |       |
| LLDPE7 |                      |       |        |       |       |        |                    |       |        |       |       |

---



|         |      |      |      |     |     |      |      |      |      |     |     |      |
|---------|------|------|------|-----|-----|------|------|------|------|-----|-----|------|
| 25      | 0.75 | 1.2  | 12.2 | 1.6 | 2.3 | 3.2  | 0.87 | 4.5  | 17.2 | 1.4 | 2.0 | 2.5  |
| 50      | 3.6  | 10.4 | 30.5 | 2.6 | 4.2 | 6.0  | 4.5  | 15.9 | 41.9 | 2.4 | 3.8 | 5.3  |
| LLDPE12 |      |      |      |     |     |      |      |      |      |     |     |      |
| 25      | 0.90 | 2.1  | 13.5 | 4.3 | 5.1 | 5.6  | 2.2  | 5.1  | 18.6 | 4.1 | 4.8 | 5.4  |
| 50      | 4.1  | 11.2 | 34.7 | 6.4 | 8.4 | 11.2 | 7.2  | 14.2 | 42.6 | 6.0 | 8.0 | 10.8 |

**Tabla 4.1.1** Efecto del templado sobre el coeficiente de permeabilidad (barrers) y sobre el coeficiente de difusión ( $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) para  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$  a través de los filmes LLDPE 7 y LLDPE 12.

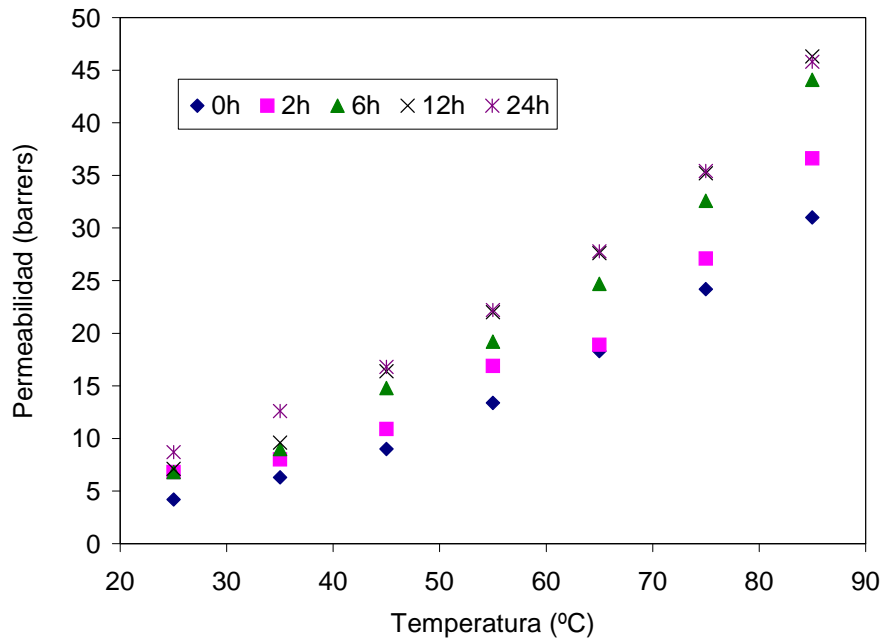


**Figura 4.1.4** Coeficientes de permeabilidad de los filmes de LLDPE 13, para el  $\text{N}_2$ , con distintos tiempos de templado.

El LLDPE 13 presenta coeficientes de permeabilidad ligeramente más altos que los otros filmes. En la figura 4.1.4 observamos que no hay una tendencia clara en la evolución del coeficiente de permeabilidad del  $\text{N}_2$  a través del LLDPE 13 con el templado. Por el contrario, este coeficiente para el  $\text{O}_2$  sí que muestra una tendencia clara a incrementarse

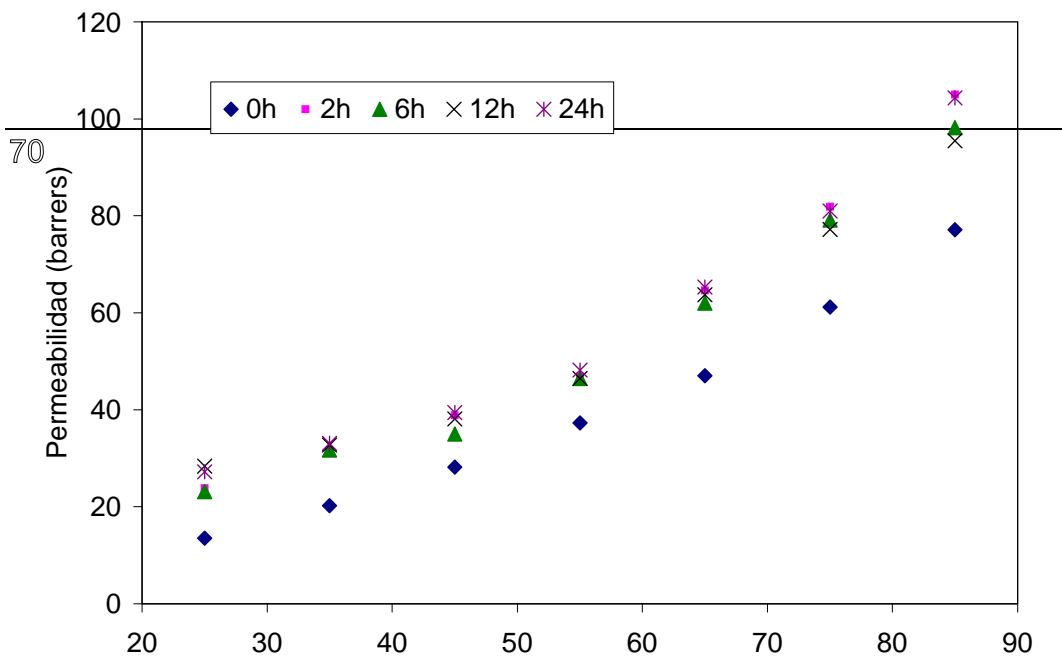
## 0BResultados experimentales

con el templado, observándose que los valores del coeficiente de permeabilidad aparente del O<sub>2</sub> en el film templado 12 horas, presentan un comportamiento similar al del film templado 24 horas, figura 4.1.5.



**Figura 4.1.5** Coeficientes de permeabilidad de los filmes de LLDPE 13, para el O<sub>2</sub>, con distintos tiempos de templado.

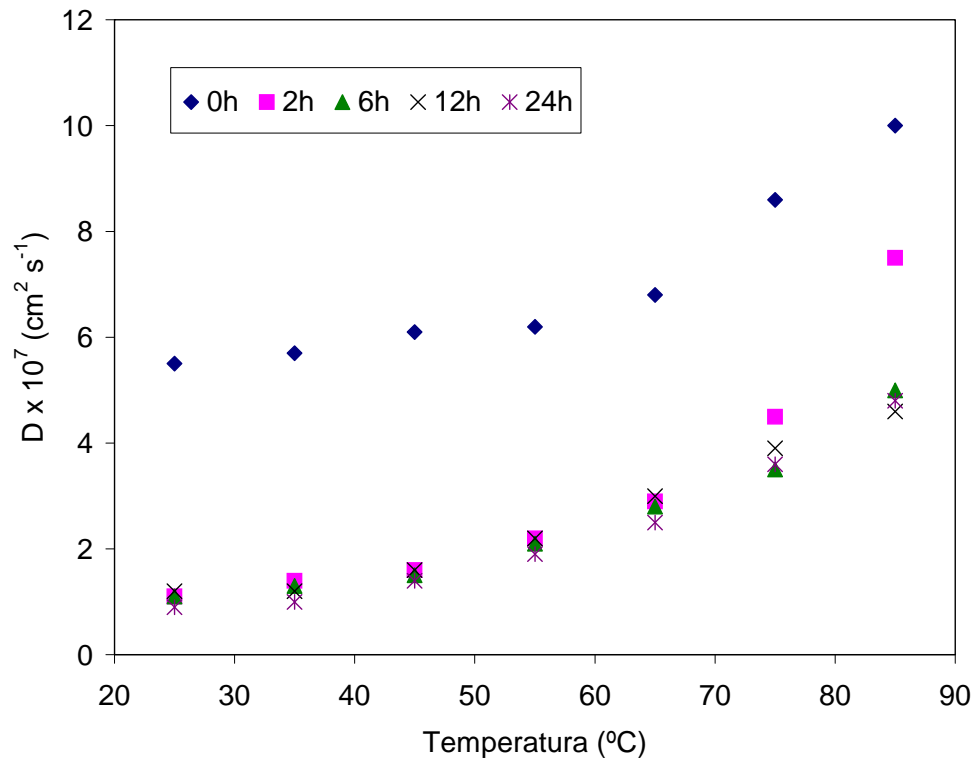
El coeficiente de permeabilidad del CO<sub>2</sub> a través de LLDPE 13 experimenta un claro aumento en las dos primeras horas de templado (recordemos que presentan esta misma tendencia los filmes LLDPE 7 y LLDPE 12 para los tres gases medidos), sin embargo, para tiempos de templado más grandes, el coeficiente de permeabilidad del film, parece tener una respuesta independiente del tiempo de templado, aumentando dicho coeficiente con la temperatura, figura 4.1.6.



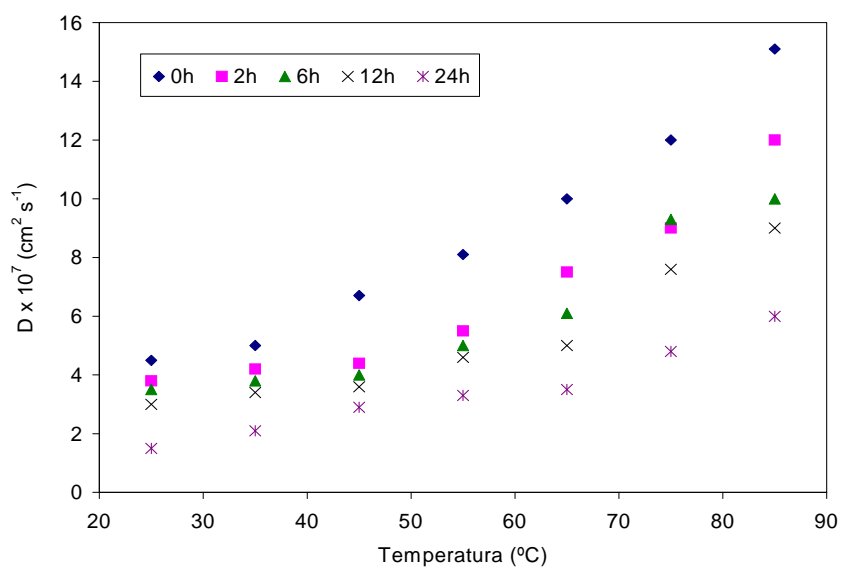
**Figura 4.1.6** Coeficientes de permeabilidad de los filmes de LLDPE 13, para el CO<sub>2</sub>, con distintos tiempos de templado.

En la tabla 4.1.1 podemos ver que para el LLDPE 7 y para el LLDPE 12 se produce un descenso de los coeficientes de difusión en el proceso del templado.

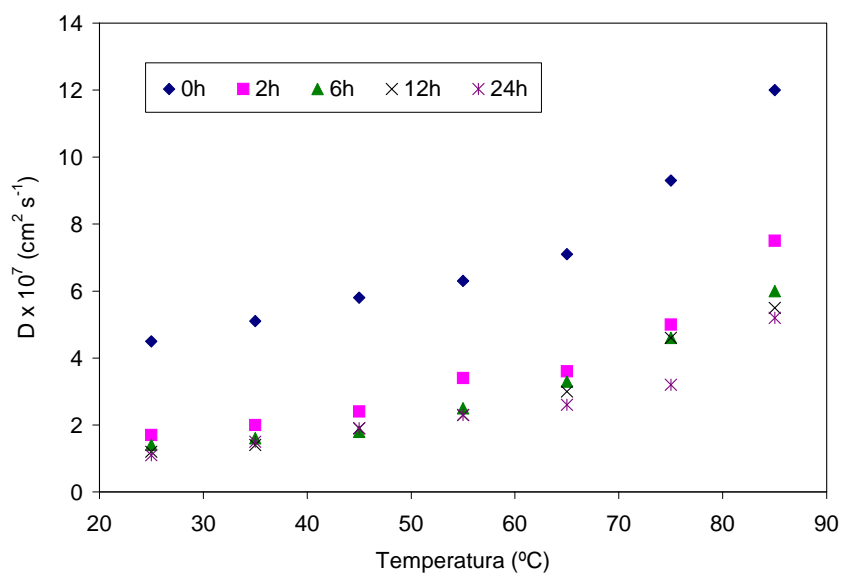
En las figuras 4.1.7, 4.1.8 y 4.1.9, se presentan los valores de los coeficientes de difusión aparentes, en función de la temperatura, para cada uno de los tiempos de templado a los que ha estado sometido el film LLDPE 13. En la figura 4.1.7, correspondiente al nitrógeno como gas permeante, se observa un fuerte descenso del coeficiente de difusión en las dos primeras horas de templado, pasado dicho tiempo el efecto parece casi inapreciable. Algo similar ocurre con el oxígeno, figura 4.1.8, pero en este caso, el descenso entre las dos y las veinticuatro horas de templado es algo mayor, aunque continua siendo notoriamente inferior al producido entre las cero y las dos horas. Finalmente en la figura 4.1.9, observamos que el coeficiente de difusión para del dióxido de carbono sufre un descenso más o menos gradual con el tiempo de templado.



**Figura 4.1.7** Coeficientes de difusión de los filmes de LLDPE 13, para el N<sub>2</sub>, con distintos tiempos de templado.

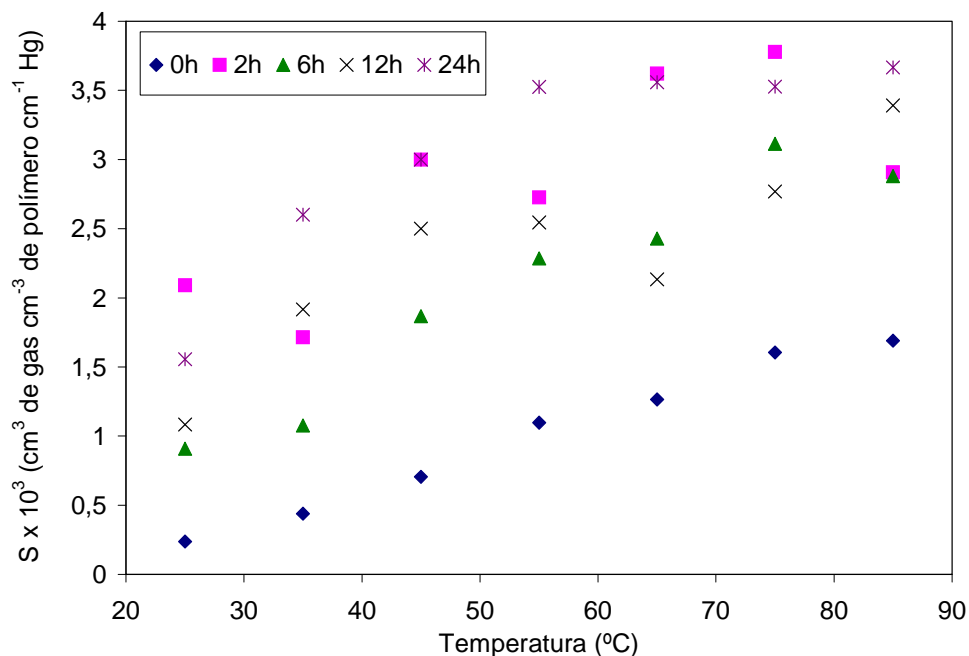


**Figura 4.1.8** Coeficientes de difusión de los filmes de LLDPE 13, para el O<sub>2</sub>, con distintos tiempos de templado.



**Figura 4.1.9** Coeficientes de difusión de los filmes de LLDPE 13, para el CO<sub>2</sub>, con distintos tiempos de templado.

Obtenidos los valores de los coeficientes de permeabilidad y difusión aparentes para cada una de las temperaturas, partiendo de la ecuación 3.5, hemos obtenido el coeficiente de solubilidad aparente. Los resultados obtenidos para cada una de las temperaturas y cada uno de los tiempos de templado, se muestran en las figuras 4.1.10, 4.1.11 y 4.1.12. En los tres gases se reproduce un patrón parecido, S experimenta un incremento más o menos gradual con el tiempo de templado. Ahora bien, en términos absolutos, para cada gas y cada tiempo de templado, los filmes presentan un comportamiento desigual. Mientras que para el nitrógeno parece observarse que la solubilidad aumenta con la temperatura, para cada tiempo de templado, en el caso del oxígeno y del dióxido de carbono no parece observarse una variación clara de la solubilidad con la temperatura, esto se da más acusadamente en el caso del CO<sub>2</sub>, figura 4.1.12.



**Figura 4.1.10** Coeficientes de solubilidad de los filmes de LLDPE 13, para el N<sub>2</sub>, con distintos tiempos de templado.

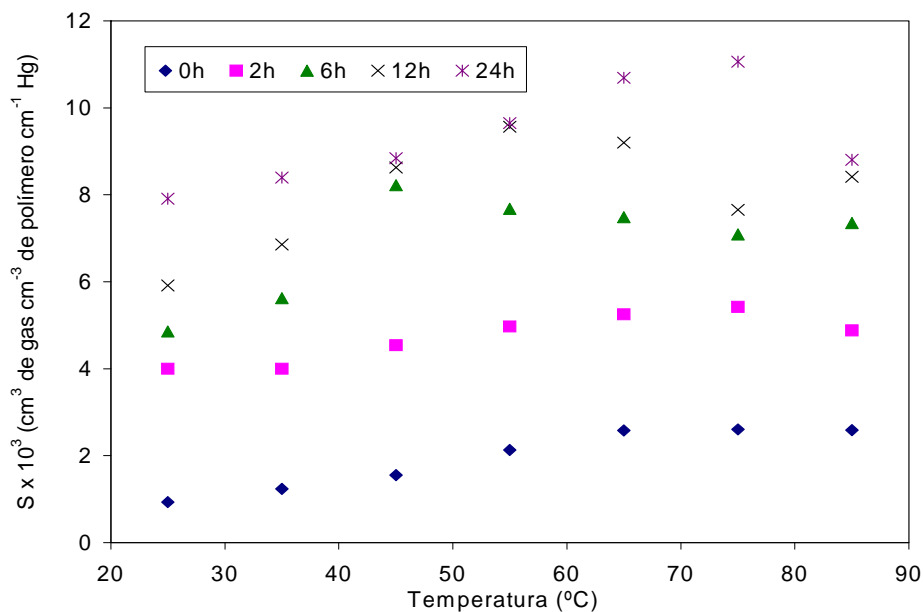


Figura 4.1.11 Coeficientes de solubilidad de los filmes de LLDPE 13, para el O<sub>2</sub>, con distintos tiempos de templado.

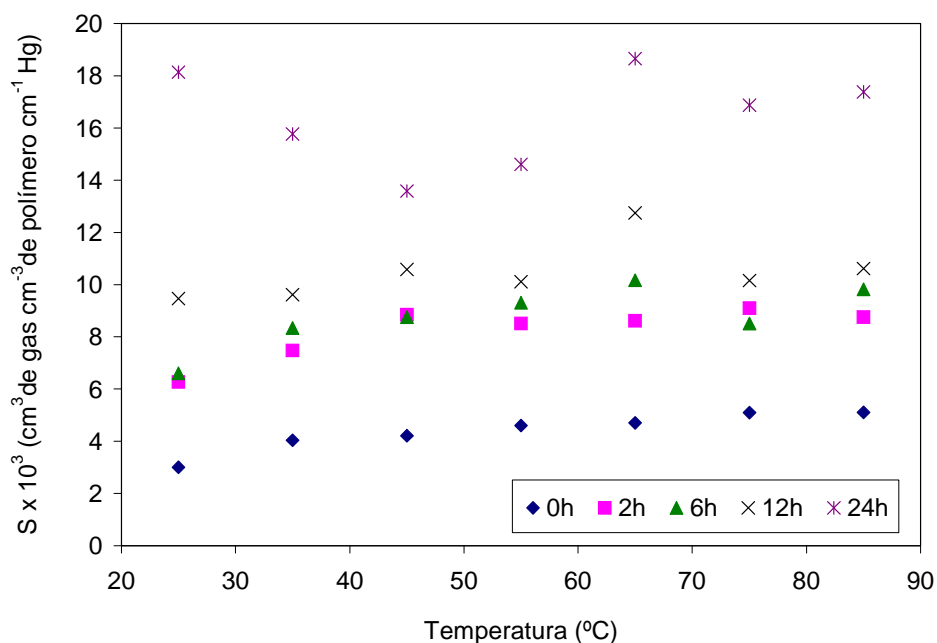


Figura 4.1.12 Coeficientes de solubilidad de los filmes de LLDPE 13, para el CO<sub>2</sub>, con distintos tiempos de templado.

El aumento de la permeabilidad, acompañado de un descenso del coeficiente de difusión aparente, en los polietilenos lineales de baja densidad fabricados por coextrusión, puede ser debido al aumento de la solubilidad aparente de los gases en el film, como consecuencia de la posible modificación de la estructura de la interfase amorfo-cristalina, a consecuencia del templado producido.

En dicha modificación pueden intervenir dos procesos:

a.- La formación de pequeños cristales (al romperse otros más grandes), acompañada de un incremento de la transición orden-desorden en las moléculas orientadas próximas a la interfase. Esto favorecería la formación de defectos de empaquetamiento molecular en cristales y/o de la interfase amorfo-cristalina, que pueden acomodar a las moléculas, aumentando así el coeficiente de solubilidad aparente. Al mismo tiempo este proceso puede introducir tortuosidad en los caminos que pudieran recorrer las moléculas para atravesar el film disminuyendo, de esta forma, el coeficiente de difusión aparente.

b.- Aumento de la región amorfa, lo que favorecería el incremento de la solubilidad en esta región, al mismo tiempo que aumentaría el coeficiente de difusión aparente. Según los resultados experimentales, este efecto sobre  $D$  sería menor que el producido por el proceso a.

Resumiendo, el incremento de la solubilidad aparente puede ser debida a los procesos de adsorción que tienen lugar en los defectos de los cristales y/o en los canales formados en las interfases. Es por ello por lo que un análisis del modo dual de sorción, podrá proporcionarnos una buena medida para la interpretación del transporte de gas en los filmes de LLDPE templados, al igual que se hace con los filmes en estado vítreo. En la siguiente parte de esta memoria efectuaremos un análisis de la variación de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad aparentes en función de la presión y la temperatura siguiendo el modelo dual de sorción.

### **4.1.3 Obtención de las energías de activación.**

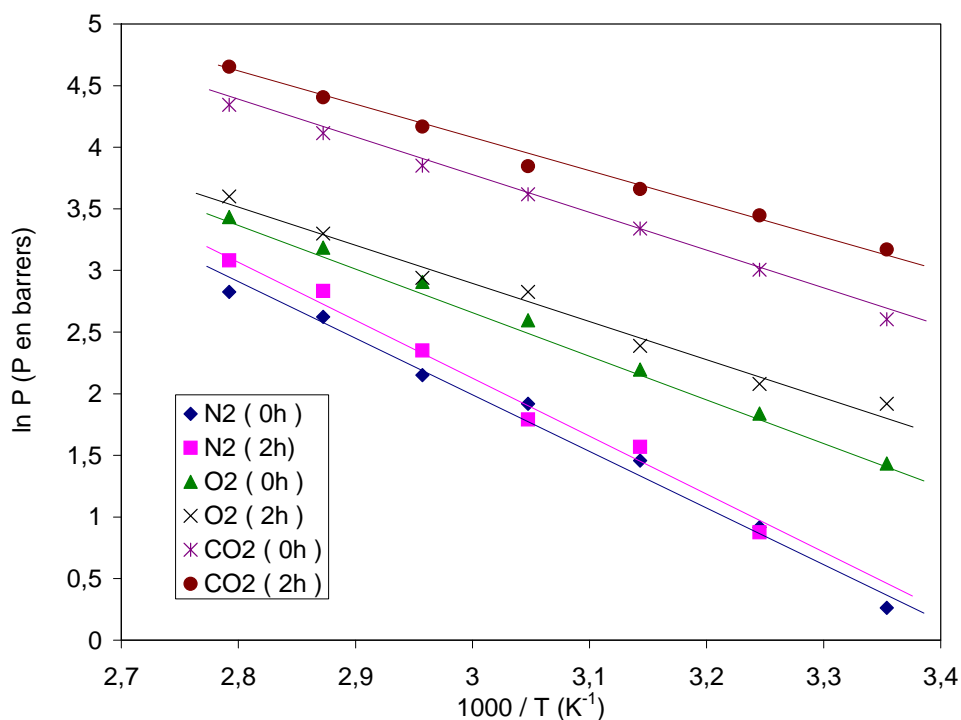
Los procesos de permeación y difusión a través de barreras isotrópicas son procesos activados térmicamente que obedecen a una expresión de tipo Arrhenius [Me54], [St78], [Ko79]:



$$X = X_o e^{\left(\frac{E_x}{RT}\right)} \quad 4.1.1$$

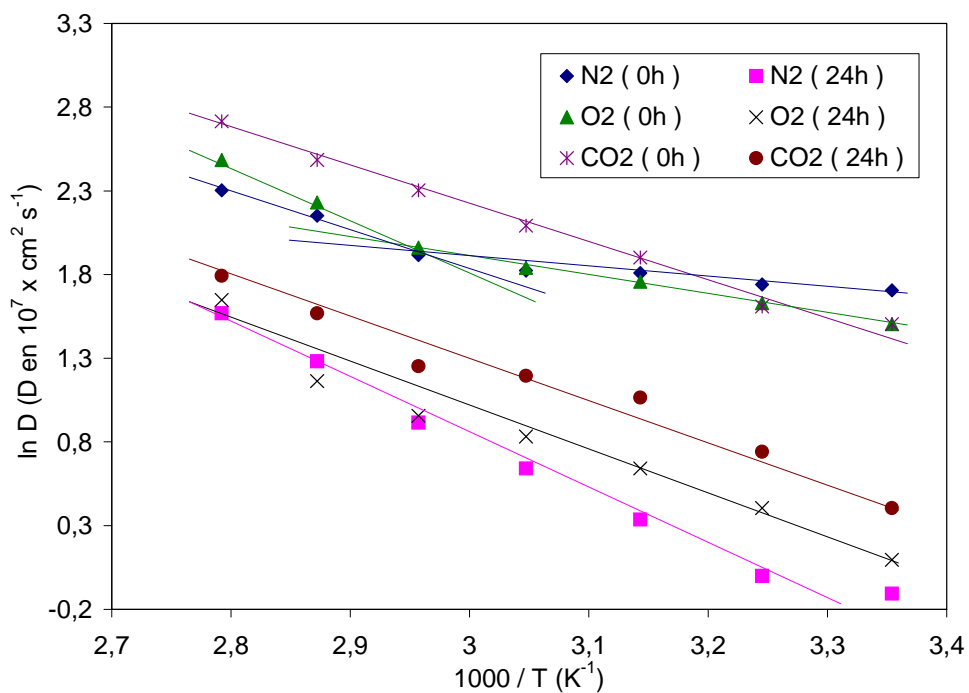
donde  $X$  representa los coeficientes de permeabilidad o difusión ( $P$  o  $D$ ),  $E_x$  la energía de activación ( $E_P$  o  $E_D$ ) y  $X_o$  es una constante ( $P_o$  o  $D_o$ ) que es característica del sistema polímero-gas permeante.

Dado que la solubilidad aparente viene dada por la relación entre el coeficiente de permeabilidad y el coeficiente de difusión aparentes, ecuación 3.5, es de esperar que  $S$  cumpla también una ecuación de la forma 4.1.1, donde  $X$  representará a  $S$ ,  $X_o$  a  $S_o$  (que valdrá  $P_o / D_o$ ), y  $E_x$  al calor de sorción  $E_s (= E_P - E_D)$ .



**Figura 4.1.13** Representación semilogarítmica de los coeficientes de permeabilidad de los gases  $N_2$ ,  $O_2$  y  $CO_2$  en filmes de LLDPE 13 sin templar (0h), y templados dos horas (2h), en función de la inversa de la temperatura.

En un estudio de la dependencia del coeficiente de permeabilidad con la temperatura de otros filmes de LLDPE fabricados por coextrusión y sin templado, se puso de manifiesto que los resultados experimentales presentan dos intervalos (20-50° C y 50-70° C) que se ajustan a dos ecuaciones de la forma 4.1.1 [Co95]. La energía de activación para la permeabilidad experimenta un descenso al pasar del primer intervalo al segundo. Este comportamiento no lo hemos detectado en nuestro estudio para ninguno de nuestros filmes, ya sea templado o sin templar, figura 4.1.13. En ellos, se puede observar un comportamiento de la forma de la ecuación 4.1.1 para todo el intervalo de temperaturas 25-80° C. Estas pautas de comportamiento se siguen para los tres gases estudiados.



**Figura 4.1.14** Representación semilogarítmica de los coeficientes de difusión de los gases N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en filmes de LLDPE 13 sin templar (0h), y templados veinticuatro horas (24h), en función de la inversa de la temperatura.

En el trabajo antes citado [Co95], también se estudió la dependencia del coeficiente de difusión respecto de la temperatura,

poniéndose de manifiesto un comportamiento parecido al de los coeficientes de permeabilidad. Aunque para algunos gases la dependencia con respecto a la temperatura de los coeficientes de difusión de algunos filmes de LLDPE fabricados por coextrusión, y sin templar, pueden ajustarse a dos ecuaciones como la 4.1.1, para los dos intervalos de temperatura indicados anteriormente, figura 4.1.14.

De la misma forma, en nuestros estudios del LLDPE 13 sin templar, podemos ver que la representación gráfica del coeficiente de difusión, en función de la temperatura del N<sub>2</sub>, muestra dos intervalos (25-55° C y 65-85° C) claramente diferenciados que responden a dos ajustes Arrhenius diferentes para el film sin templar, y un solo intervalo para el film templado. Con el O<sub>2</sub> ocurre algo similar, pero las pendientes de los dos intervalos del film sin templado son mas parecidas, lo que hace que tengan un mayor parecido con los filmes templados. En el caso del CO<sub>2</sub>, ya no existe una clara diferencia entre las formas de las gráficas de los coeficientes de difusión frente a la temperatura para el film templado o sin templar, figura 4.1.14.

Este comportamiento, con dos pendientes diferentes en dos intervalos de temperatura, desaparece con el templado. Así, todos nuestros filmes templados presentan un comportamiento tipo Arrhenius en todo el intervalo de temperaturas medido.

| Film     | Permeabilidad   |                |                | Difusión        |                |                | Solubilidad     |                |                |
|----------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
|          | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
| LLDPE 7  | 6,0             | 7,9            | 10,6           | 5,5             | 5,2            | 5,0            | 0,4             | 2,6            | 5,6            |
| LLDPE 12 | 6,0             | 7,1            | 8,2            | 4,5             | 4,2            | 3,9            | 1,5             | 2,9            | 4,3            |
| LLDPE 13 | 5,2             | 6,1            | 9,7            | 4,6             | 5,1            | 7,4            | 1,1             | 1,1            | 2,4            |

**Tabla 4.1.2** Energías de activación en kcal mol<sup>-1</sup> para los coeficientes de difusión, permeabilidad, y solubilidad del CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> a través los filmes LLDPE 7, LLDPE 12 y LLDPE 13 templados durante 2 horas, en el intervalo de temperatura 25-80° C.

Como se puede ver en la tabla 4.1.2, las energías de activación obtenidos a partir de los coeficientes de permeabilidad de nuestros tres filmes, templados durante dos horas, muestran una fuerte dependencia con la naturaleza de los gases ( $E_P(CO_2) < E_P(O_2) < E_P(N_2)$ ).

En la tabla 4.1.3 podemos observar que las energías de activación no sufren variaciones importantes con el templado, aunque sí con la naturaleza del gas. De este modo, como en el caso anterior, vemos que las energías de activación para los coeficientes de permeabilidad siguen la pauta  $E_P(N_2) > E_P(O_2) > E_P(CO_2)$ .

| Templado (h) | Permeabilidad   |                |                | Difusión        |                |                | Solubilidad     |                |                |
|--------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
|              | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
| 0            | 6,1             | 7,2            | 9,1            | 4,4 (1,1 4,7)   | (0,8 3,2)      |                | 1,7             | –              | –              |
| 2            | 5,2             | 6,1            | 9,7            | 4,6             | 5,1            | 7,4            | 1,1             | 1,1            | 2,4            |
| 6            | 5,1             | 6,6            | 9,9            | 4,4             | 5,4            | 5,4            | 1,1             | 1,3            | 4,5            |
| 12           | 4,5             | 6,7            | 8,4            | 3,9             | 5,6            | 5,3            | 0,5             | 1,1            | 3,1            |
| 24           | 4,8             | 5,8            | 8,8            | 4,6             | 4,9            | 6,1            | 0,2             | 0,8            | 2,6            |

Los valores entre parentesis representan los dos valores de  $E_D$  obtenidos para los dos intervalos de temperatura [25° - 55° C] y [65° - 85° C].

**Tabla 4.1.3** Energías de activación en kcal mol<sup>-1</sup> para los coeficientes de difusión, permeabilidad, y solubilidad del CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> a través de los filmes de LLDPE 13 templados durante 0, 2, 6, 12 y 24 horas, en el intervalo de temperatura 25-85° C.

### 4.1.4 Variación de P, D y S con el volumen libre.

Es conocido que la permeación de gases a través de membranas poliméricas está gobernada por el tamaño de las moléculas penetrantes y por la dinámica molecular de las cadenas del polímero, estando este último efecto estrechamente relacionado con la propia estructura de sus cadenas [St81], [So90].

El coeficiente de difusión refleja la velocidad con la que la permeación de gases alcanza el estado estacionario. Lógicamente dependerá del tamaño de las moléculas del gas y de la estructura de la matriz en que se produce la difusión. Michaels y Parker [Mi59] asumieron que el coeficiente de permeabilidad aparente a través de membranas semicristalinas viene dado por:

$$D = \frac{D^*}{\tau\beta} \quad 4.1.2$$

donde  $D^*$  es el coeficiente de difusión para el polímero completamente amorfo,  $\tau$  es un parámetro que representa la tortuosidad del camino debida a las pequeñas entidades cristalinas, y  $\beta$  esta relacionado principalmente con la falta de movilidad en la región amorfa cercana a los puntos de anclaje de los cristales [Mi64]. De acuerdo con el modelo, el hecho de que la energía de activación para el coeficiente de difusión aparente a través de filmes no templados, sea menor que en las templadas, sugiere que el templado produce cambios morfológicos que causan una obstrucción adicional a la difusión.

La comparación entre los valores del coeficiente de difusión aparente de los filmes de polietileno, permite relacionar cualitativamente las diferencias observadas en los valores de  $D$  con las diferencias de los parámetros  $\tau$  y  $\beta$  definidos anteriormente, así como relacionar los coeficientes de difusión de las partes amorfa y cristalina de los filmes. Con objeto de utilizar el modelo de Michaels y colaboradores [Mi64] en polímeros semicristalinos como los LLDPE, admitiremos que el copolímero etileno-1-octeno es morfológicamente similar al polietileno. Teniendo en cuenta que la fracción de volumen amorfo  $v_a$  puede definirse

como  $v_a = \frac{\rho_c - \rho_m}{\rho_c - \rho_a}$ , donde  $\rho_m$  es la densidad de la muestra,  $\rho_c = 0,9990$

$\text{g/cm}^3$  y  $\rho_a = 0,8540 \text{ g/cm}^3$  son las densidades de los filmes cristalino y amorfo a 295 K, respectivamente. Con todo ello el valor de  $v_a$  para el copolímero puede ser estimado, siendo su valor aproximadamente igual a 0,57. En este sentido, cuando comparamos los valores obtenidos para  $D$  aparente en los tres filmes hemos observado, tabla 4.1.4, que los valores del LLDPE12 sin templar son significativamente mayores que los del LLDPE 7 y LLDPE 13. Dicha diferencia puede ser atribuida a un ligero cambio en la cristalinidad, ya que la cristalinidad del primer film es ligeramente mayor.

En polímeros semicristalinos coexisten zonas amorfas y cristalinas. En estas últimas, las pequeñas entidades cristalinas actúan como puntos de entrecruzamiento que impiden el deslizamiento de unas cadenas sobre

otras bajo la acción de fuerzas de cizalla [Ta74a], [Ta74b]. Se ha comprobado que el solapamiento de dominios moleculares produce una estructura reticular en la que las cadenas moleculares están fuertemente entrecruzadas.

|          | T (°C) | <i>D</i> (sin templado) |                |                 | <i>D</i> (con templado) |                |                 |
|----------|--------|-------------------------|----------------|-----------------|-------------------------|----------------|-----------------|
|          |        | N <sub>2</sub>          | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub>          | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> |
| LLDPE 7  | 25     | 1,6                     | 2,0            | 3,2             | 1,4                     | 2,0            | 2,5             |
|          | 50     | 2,6                     | 4,2            | 6,0             | 2,4                     | 3,8            | 5,3             |
| LLDPE 12 | 25     | 4,0                     | 5,0            | 5,6             | 4,1                     | 4,8            | 5,4             |
|          | 50     | 6,4                     | 8,4            | 11,2            | 6,0                     | 8,0            | 10,8            |
| LLDPE 13 | 25     | 5,5                     | 4,5            | 4,5             | 0,9                     | 1,1            | 1,5             |
|          | 50     | 6,2                     | 6,8            | 8,1             | 1,9                     | 2,3            | 3,3             |

**Tabla 4.1.4** Coeficientes de difusión aparente ( $\times 10^7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

Las macromoléculas en estado amorfo no están fuertemente empaquetadas, sino que disponen de un volumen no ocupado denominado volumen libre. Este volumen, por encima de  $T_g$ , es lo suficientemente grande para que los segmentos moleculares, dentro de cada cadena, cambien cooperativa y continuamente de estados conformacionales. Para  $T > T_g$ , el volumen se incrementa con la temperatura. Para  $T < T_g$ , el exceso de volumen del estado vítreo se reduce como consecuencia del hecho de un mayor empaquetamiento de los segmentos moleculares. Como resultado, el sistema vítreo experimenta con el tiempo una densificación denominada envejecimiento físico. Se puede decir, por tanto, que el envejecimiento físico proporciona una reducción del volumen libre del polímero, disminuyendo o desapareciendo por completo la difusión de pequeñas moléculas gaseosas en su seno.

Hasta ahora nos hemos ocupado del estudio de la variación de los coeficientes de permeabilidad y difusión con la temperatura, y hemos comprobado que estos presentan, por un lado, una fuerte dependencia con la naturaleza del gas permeante, y por otro, un notable incremento de

la solubilidad con el templado, consecuencia de los cambios conformacionales producidos por dicho templado.

Es por ello por lo que en este apartado vamos a realizar un estudio de la variación de los parámetros que caracterizan la difusión en función del volumen libre. Ello posibilitará una mayor comprensión del fenómeno.

Utilizando los conceptos del modelo de Fujita y aplicando el *modelo semicristalino*, para la difusión de pequeñas moléculas en polímeros, calcularemos  $v_f$  utilizando la ecuación 3.4.4 y asumiendo que las variaciones de  $v_a$  y de  $v_c$  con la temperatura son [Ch61]:

$$v_a(T) = 1,152 + 8,8 \times 10^{-4} (T-273,15)$$

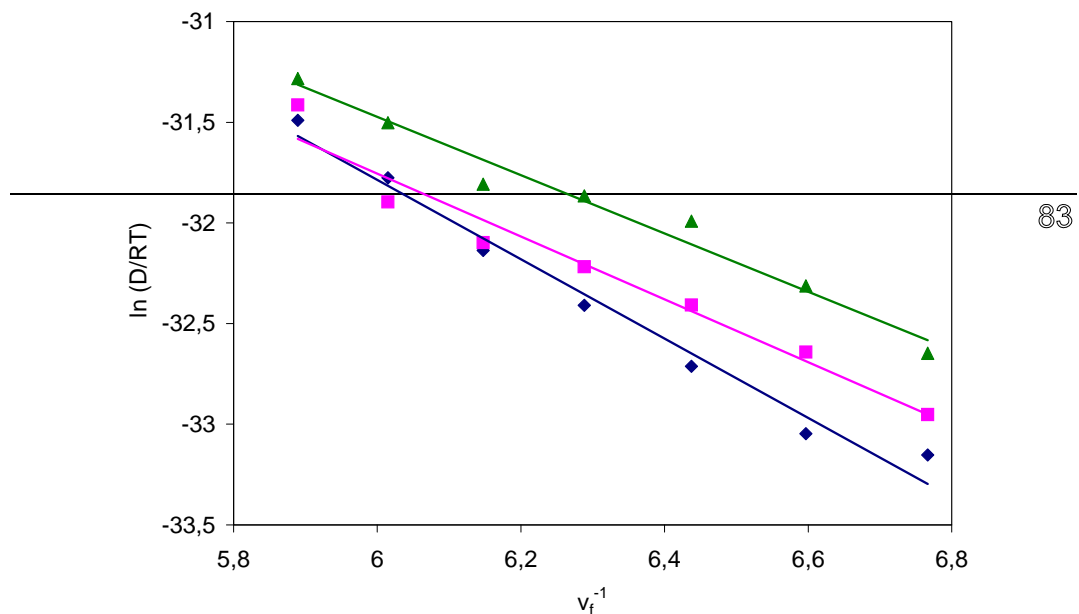
$$v_c(T) = 0,993 + 3,0 \times 10^{-4} (T-273,15)$$

La ecuación 3.4.1 puede expresarse como:

$$\ln\left(\frac{D}{RT}\right) = \ln A_d - \frac{B_d}{\phi_a v_f} \quad 4.1.3$$

Con todo ello podemos calcular los parámetros  $A_d$  y  $B_d$  ajustando los datos de las gráficas  $\ln(D/RT)$  vs  $1/v_f$  a la ecuación 4.1.3.

Los resultados obtenidos para los parámetros  $A_d$  y  $B_d$  se dan en la tabla 4.1.5. El parámetro  $A_d$  sigue la relación  $N_2 < O_2 < CO_2$ , y el parámetro  $B_d$  la relación inversa, en el caso de los filmes LLDPE 7 y LLDPE 12.



**Figura 4.1.15** Representación de  $\ln(D/RT)$  en función de  $1/v_f$  para N<sub>2</sub> (◆), O<sub>2</sub> (■) y CO<sub>2</sub> (σ) en filmes de LLDPE 13 templados durante 24 horas.

| Gas             | LLDPE 7         |         | LLDPE 12        |         |
|-----------------|-----------------|---------|-----------------|---------|
|                 | $10^{11} A_d^a$ | $B_d^b$ | $10^{11} A_d^a$ | $B_d^b$ |
| CO <sub>2</sub> | 42,16           | 0,98    | 10,52           | 0,73    |
| O <sub>2</sub>  | 16,75           | 1,03    | 4,01            | 0,79    |
| N <sub>2</sub>  | 6,79            | 1,10    | 1,75            | 0,87    |

<sup>a</sup>  $A_d$  tiene unidades de  $\text{m}^2 \text{g mol}^{-1} \text{J}^{-1}$ .

<sup>b</sup>  $B_d$  no tiene unidades.

**Tabla 4.1.5** Valores de los parámetros de volumen libre  $A_d$  y  $B_d$  obtenidos a partir de los resultados de los coeficientes de difusión.

Se observa, también, que los valores de  $A_d$  son bastante más grandes en el caso del LLDPE 7 que en el LLDPE 12. Si nos fijamos en este mismo parámetro para el LLDPE 13 sin templado (tabla 4.1.6), vemos que éste es aun más pequeño que los correspondientes a los otros dos filmes. Esta misma relación cumple el parámetro  $B_d$ . Esto nos permite suponer que los parámetros de volumen libre son muy sensibles a las características estructurales de los filmes, en el sentido en que  $A_d$  y  $B_d$  son mayores cuanto mayor es la birrefringencia del film.



| Templado (h) | N <sub>2</sub>                               |                             | O <sub>2</sub>                               |                             | CO <sub>2</sub>                              |                             |
|--------------|--|-----------------------------|--|-----------------------------|--|-----------------------------|
|              | 10 <sup>11</sup> A <sub>d</sub> <sup>a</sup> | B <sub>d</sub> <sup>b</sup> | 10 <sup>11</sup> A <sub>d</sub> <sup>a</sup> | B <sub>d</sub> <sup>b</sup> | 10 <sup>11</sup> A <sub>d</sub> <sup>a</sup> | B <sub>d</sub> <sup>b</sup> |
| 0            | (0,04)                                       | 0,44                        | 0,5  | 0,95                        | 5,8  | 1,20                        |
| 2            | (136)  | 0,84                        | 8,9  | 0,97                        | 2,6  | 1,12                        |
| 6            | 12,0   | 1,20                        | 13,1   | 0,97                        | 1,9  | 1,09                        |
| 12           | 11,2   | 1,49                        | 20,7   | 0,99                        | 1,4  | 1,06                        |
| 24           | 52,1   | 1,78                        | 4,8  | 0,97                        | 3,0  | 1,26                        |

<sup>a</sup> A<sub>d</sub> tiene unidades de m<sup>2</sup> g mol s<sup>-1</sup> J<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> B<sub>d</sub> no tiene unidades.

**Tabla 4.1.6** Influencia del templado en los parámetros de volumen libre A<sub>d</sub> y B<sub>d</sub> obtenidos a partir de los resultados de los coeficientes de difusión del LLDPE 13.

Debemos comentar que los valores obtenidos, tablas 4.1.5 y 4.1.6, de A<sub>d</sub> presentan cierta inexactitud proveniente del hecho de que es necesario extrapolar a  $v_f - 1 = 0$  partiendo de pocos datos de  $v_f$ .

Stern, Kulkarni y Frisch [St83] llevaron a cabo un estudio de la permeación de gases a través de filmes de polietileno, encontrando para A<sub>d</sub> y B<sub>d</sub>, utilizando CO<sub>2</sub> como gas permeante, los valores de 5,4 x 10<sup>-11</sup> (m<sup>2</sup> g mol / s J) y 0,40, respectivamente. Aunque este valor de A<sub>d</sub> esta próximo al obtenido por nosotros para el film LLDPE 13 sin templado, no sucede lo mismo con el valor de B<sub>d</sub>, siendo, eso sí, del mismo orden.

Los resultados de la tabla 4.1.6 no muestran una dependencia definida de B<sub>d</sub> respecto al tiempo de templado, excepto en el caso del N<sub>2</sub> en el que B<sub>d</sub> se incrementa con el tiempo de templado.

## **4.2 Efecto de la presión sobre P, D y S.**

Anteriormente hemos puesto de manifiesto que el templado en los filmes, provoca un incremento significativo en los coeficientes de permeabilidad sin observarse un cambio significativo en la cristalinidad [Co96a], [Co97]. Por otro lado también se ha observado que el coeficiente de difusión sólo presenta un ligero decrecimiento con el templado. Ello sugiere que el efecto más notable del templado sea un fuerte incremento de la solubilidad de los gases en los filmes de LLDPE.

El cambio en la solubilidad puede ser atribuido a un cambio en el proceso de adsorción, que tiene lugar en los defectos de empaquetamiento y en las cavidades formadas en la interfase amorfo-cristalina. En este sentido, el proceso de adsorción jugará un papel importante en el transporte de gas. Si esta suposición es válida, el modelo dual de sorción, que proporciona un tratamiento válido para el estudio del transporte de gas en membranas vítreas, también podrá describir el transporte de gases en polímeros semicristalinos templados, como es el que nos ocupa.

De acuerdo con el modelo dual de sorción, la difusión ocurre a través de los saltos de las moléculas disueltas en la región amorfa del polímero (primer modo o modo de Henry) y por la movilidad parcial de las moléculas atrapadas en las cavidades (segundo modo o modo de Langmuir).

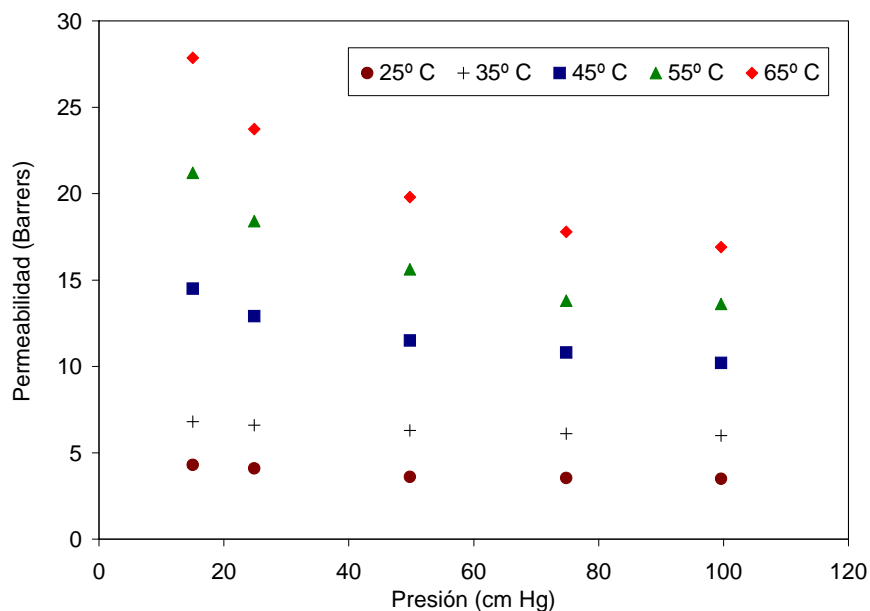
Con el fin de verificar la validez de nuestra suposición, hemos creído conveniente realizar un estudio de la permeabilidad, coeficiente de difusión y solubilidad en función del gradiente de presiones establecido en el LLDPE 13. En este sentido los resultados serán interpretados suponiendo que la adsorción del gas a través del modo Langmuir, juega un papel importante en la solubilidad aparente que caracteriza a estos filmes. Finalmente ha sido realizada, también, una investigación combinada de los efectos de la presión y la temperatura sobre la permselectividad a los gases.

## 4.2.1 Aplicación del modelo dual.

De acuerdo con los resultados experimentales, un ejemplo de los cuales se muestra en la figura 4.2.1, observamos un aumento de la permeabilidad con la disminución de la presión para cada isoterma. Dicho aumento ha sido interpretado en términos del modelo dual de sorción, ecuación 4.2.1.

$$P = S_D D_D + D_H \frac{C_H 'b}{1 + b p_a} \quad 4.2.1$$

Ajustando los valores de  $P$  frente a  $p_a$  hemos encontrado los valores de los parámetros que mejor ajustan los datos experimentales en el LLDPE 13.



**Figura 4.2.1** Evolución de la permeabilidad al O<sub>2</sub>, de los filmes de LLDPE 13, con la presión.

## 0B Resultados experimentales

---

En la tabla 4.2.1 se dan los valores obtenidos para cada uno de los parámetros,  $S_D D_D$ ,  $D_H C'_H b$  y  $b$  respectivamente, para cada gas e isoterma.

|                 | T(° C) | $S_D D_D$             | $D_H C'_H b$          | $b$   |
|-----------------|--------|-----------------------|-----------------------|-------|
| CO <sub>2</sub> | 45     | $3,2 \times 10^{-9}$  | $4,8 \times 10^{-9}$  | 0,07  |
|                 | 55     | $4,0 \times 10^{-9}$  | $9,5 \times 10^{-9}$  | 0,104 |
|                 | 65     | $4,6 \times 10^{-9}$  | $1,3 \times 10^{-8}$  | 0,103 |
| O <sub>2</sub>  | 45     | $9,3 \times 10^{-10}$ | $9,1 \times 10^{-10}$ | 0,08  |
|                 | 55     | $1,1 \times 10^{-9}$  | $2,5 \times 10^{-9}$  | 0,09  |
|                 | 65     | $1,4 \times 10^{-9}$  | $3,6 \times 10^{-9}$  | 0,10  |
| N <sub>2</sub>  | 45     | $3,0 \times 10^{-10}$ | $7,5 \times 10^{-10}$ | 0,031 |
|                 | 55     | $3,3 \times 10^{-10}$ | $9,7 \times 10^{-10}$ | 0,045 |
|                 | 65     | $5,2 \times 10^{-10}$ | $1,1 \times 10^{-9}$  | 0,052 |

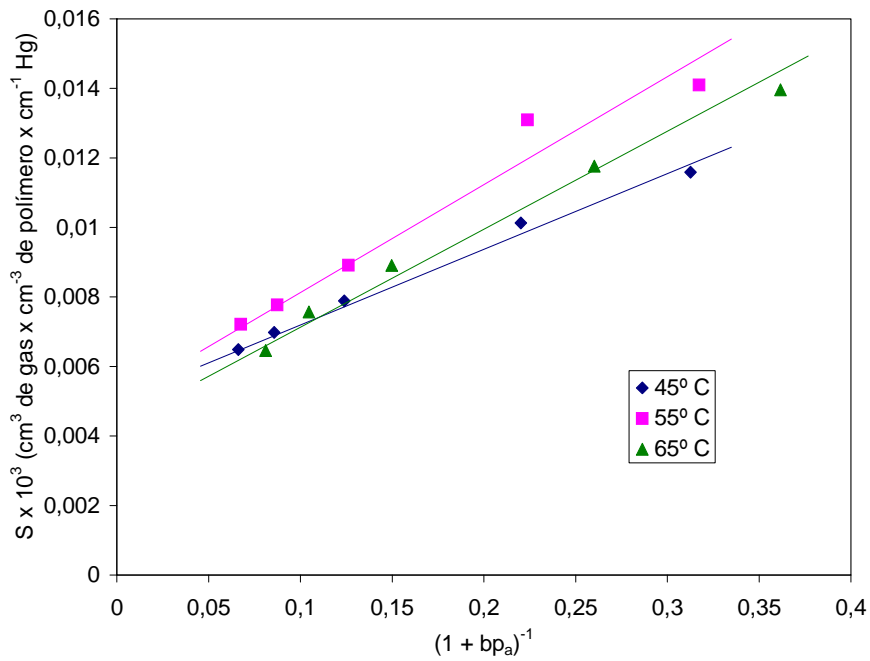
---

$S_D$  en cm<sup>3</sup> de gas (STP) x cm<sup>-3</sup> de polímero x cm<sup>-1</sup> de Hg.  $D_D$  y  $D_H$  en cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.  $b$  cm<sup>-1</sup> de Hg.  $C'_H$  en cm<sup>3</sup> de gas (STP) x cm<sup>-3</sup> de polímero.

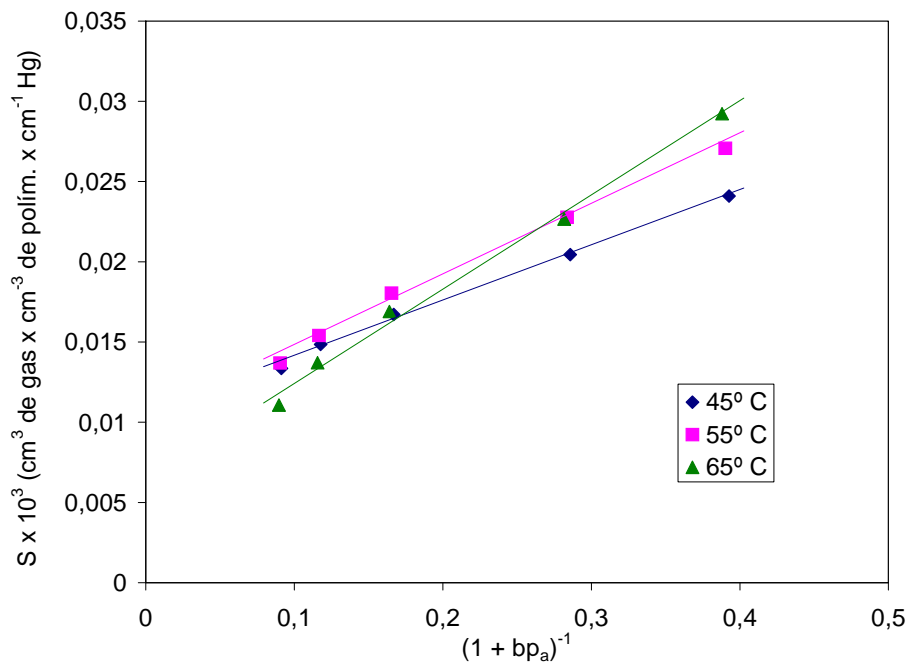
**Tabla 4.2.1** Contribución del primer y segundo término al coeficiente de permeabilidad aparente del CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, y N<sub>2</sub> en filmes de LLDPE 13 obtenidos por coextrusión.

Podemos observar, para cada temperatura, que la contribución del primer modo (modo de Henry),  $S_D D_D$ , del coeficiente de permeabilidad, tiende a aumentar ligeramente desde el N<sub>2</sub> al O<sub>2</sub>, mientras que dicho aumento es considerable entre el O<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub>. Lo mismo ocurre con el

parámetro  $D_H$   $C_H'$   $b$  correspondiente al modo Langmuir. Finalmente el valor del parámetro de afinidad,  $b$ , para cada uno de los gases, se incrementa al aumentar la temperatura, observándose además que  $b$  disminuye al aumentar el diámetro cinético de la molécula penetrante.



**Figura 4.2.2** Variación del coeficiente de solubilidad aparente en función de  $(1 + bp_a)^{-1}$  para el  $\text{N}_2$ .

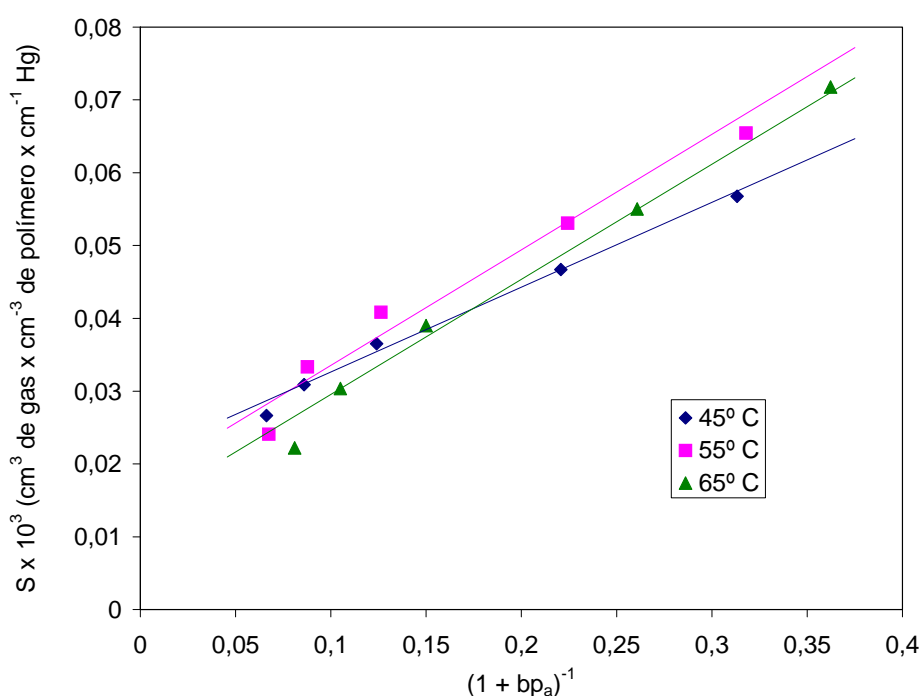


**Figura 4.2.3** Variación del coeficiente de solubilidad aparente en función de  $(1 + bp_a)^{-1}$  para el  $\text{O}_2$ .

Los valores aparentes de  $S_D$  y  $C_H'$  pueden estimarse a partir de las medidas del coeficiente de solubilidad aparente, en función de la presión,  $p_a$ , en la cámara alta. Es decir, teniendo en cuenta la ecuación 4.2.2:

$$S = S_D + \frac{C_H' b}{1 + b p_a} \quad 4.2.2$$

y habiendo obtenido el valor del parámetro  $b$  (tabla 4.2.1) de los ajustes de  $P$  en función de  $p_a$ , para cada gas y temperatura, calculamos  $S_D$  y  $C_H'$  a partir de la representación de  $S$  frente a  $1/(1+bp_a)$ .



**Figura 4.2.4** Variación del coeficiente de solubilidad aparente en función de  $(1 + bp_a)^{-1}$  para el  $\text{CO}_2$ .

En las figuras 4.2.2, 4.2.3 y 4.2.4 se muestran los ajustes obtenidos para el  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$ , respectivamente. En todas ellas el coeficiente de correlación era mayor que 0,98.

## 0BResultados experimentales

---

A partir de las pendientes y de la ordenada en el origen se han calculado  $S_D$  y  $C_H'$ . En la tabla 4.2.2 se recogen los resultados obtenidos.

| Gas             | T(° C) | $S_D$   | $C_H'$ | b     | $D_D$                 | $D_H$                |
|-----------------|--------|---------|--------|-------|-----------------------|----------------------|
| CO <sub>2</sub> | 45     | 0,0065  | 0,429  | 0,07  | $4,92 \times 10^{-7}$ | $1,6 \times 10^{-7}$ |
|                 | 55     | 0,0033  | 0,398  | 0,104 | $12,1 \times 10^{-7}$ | $2,3 \times 10^{-7}$ |
|                 | 65     | 0,0010  | 0,321  | 0,103 | $4,6 \times 10^{-7}$  | $4,0 \times 10^{-7}$ |
| O <sub>2</sub>  | 45     | 0,0038  | 0,126  | 0,08  | $2,44 \times 10^{-7}$ | $0,9 \times 10^{-7}$ |
|                 | 55     | 0,0019  | 0,124  | 0,09  | $5,7 \times 10^{-7}$  | $2,2 \times 10^{-7}$ |
|                 | 65     | 0,0011  | 0,113  | 0,10  | $12,7 \times 10^{-7}$ | $3,2 \times 10^{-7}$ |
| N <sub>2</sub>  | 45     | 0,00057 | 0,127  | 0,031 | $5,2 \times 10^{-7}$  | $1,9 \times 10^{-7}$ |
|                 | 55     | 0,00052 | 0,120  | 0,045 | $6,3 \times 10^{-7}$  | $1,8 \times 10^{-7}$ |
|                 | 65     | 0,00028 | 0,109  | 0,052 | $18,6 \times 10^{-7}$ | $1,9 \times 10^{-7}$ |

$S_D$  en cm<sup>3</sup> de gas (STP) x cm<sup>-3</sup> de polímero x cm<sup>-1</sup> de Hg.  $D_D$  y  $D_H$  en cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. b cm<sup>-1</sup> de Hg.

$C_H'$  en cm<sup>3</sup> de gas (STP) x cm<sup>-3</sup> de polímero.

**Tabla 4.2.2** Valores de los parámetros asociados con el primer y segundo modo de transporte de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, y N<sub>2</sub> en filmes de LLDPE 13 obtenidos por coextrusión.

Con el objetivo de comparar nuestros resultados con los obtenidos por otros investigadores en membranas amorfas preparadas a partir de policarbonato (PC) y bisfenol-A, membranas semicristalinas de poli (carbonato 2,2,4,4-tetrametilciclobutano) (TMCBPC) y membranas amorfas de policarbonato de tetrametilbisfenol-A (TMBPPC) [Ag93b], en la tabla 4.2.3 se dan los valores de  $S_D$ ,  $C_H'$  y  $b$  obtenidos para estas membranas, siendo el CO<sub>2</sub> la molécula penetrante y 35° C la temperatura de trabajo. En la última fila se dan los valores obtenidos por nosotros en este trabajo para el LLDPE 13.

Todas las membranas objeto de comparación poseen una elevada temperatura de transición vítrea, y la disolución del gas en la membrana es interpretada como un proceso que envuelve la absorción en la parte homogénea de la matriz, y la adsorción en las microcavidades debidas al exceso de volumen que presentan en estado vítreo y que está disperso en



la matriz del polímero, fundamentalmente en las interfases, si estas existen. En general, los valores de  $S_D$  y  $C_H'$  obtenidos para estas membranas son mayores que los obtenidos en nuestros filmes templados de LLDPE 13 fabricados por coextrusión. Sin embargo, los resultados encontrados para  $b$  en nuestros filmes son significativamente mucho mayores que en las otras.

| Membrana | T(° C) | $10^3 \times S_D$ | $C_H'$ | $10^3 \times b$ |
|----------|--------|-------------------|--------|-----------------|
| PC       | 35     | 8,9               | 18,8   | 3,4             |
| TMCBPC   | 35     | 15,7              | 27,6   | 5,7             |
| TMBPPC   | 35     | 13,3              | 7,9    | 3,7             |
| LLDPE    | 45     | 6,5               | 0,429  | 70              |

$S_D$  en  $\text{cm}^3$  de gas (STP)  $\times \text{cm}^{-3}$  de polímero  $\times \text{cm}^{-1}$  de Hg.  $D_D$  y  $D_H$  en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ .  $b$   $\text{cm}^{-1}$  de Hg.

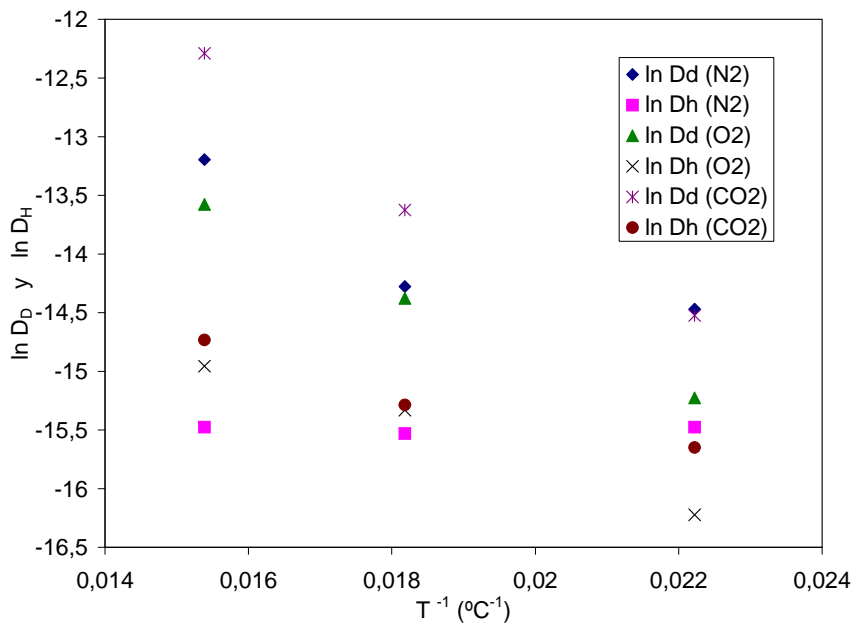
$C_H'$  en  $\text{cm}^3$  de gas (STP)  $\times \text{cm}^{-3}$  de polímero.

**Tabla 4.2.3** Valores de los parámetros asociados con el primer y segundo modo de transporte de  $\text{CO}_2$  en membranas vítreas de PC, TMCBPC, TMBPPC y LLDPE obtenida por coextrusión.

Es importante resaltar también, que los valores de  $S_D$  para el  $\text{CO}_2$  en los filmes de LLDPE son más bajos que los correspondientes a las membranas en estado vítreo, incluso si éstos los comparamos con polietilenos totalmente amorfos. En este caso, la constante de Henry  $S_D$  para el LLDPE 13 tiene un valor de  $9,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$  (STP)  $\text{cm}^{-3}$  (polímero amorfo)  $\text{cm}^{-1}$  Hg, muy próximo al valor correspondiente a las membranas en estado amorfo de PC, pero significativamente más bajas que las membranas de TMCBPC y TMBPPC (véase la tabla 4.2.3 [Ag93]). Este comportamiento puede ser debido al hecho de que el  $\text{CO}_2$  puede estar más fuertemente atraído y, por tanto, más favorecido en la difusión a través de los canales polares del PC, TMCBPC y TMBPPC, en contraposición a lo que sucederá en el polietileno, donde dichos canales no presentan polaridad. Por otro lado, se puede observar en la tabla 4.2.3, que los valores de  $b$  para el  $\text{CO}_2$  en LLDPE, son mucho mayores que los correspondientes para este gas en las demás membranas. Ello sugiere que la desorción en el LLDPE es más baja que en las otras en estado vítreo.

Obtenidos los valores de  $S_D$ ,  $C_H'$  y  $b$ , tabla 4.2.2, en combinación con los obtenidos para  $S_D D_D$  y  $C_H' D_H$ , tabla 4.2.1, podemos determinar los valores de los coeficientes de difusión de los modos de Henry y Langmuir,  $D_D$  y  $D_H$ , respectivamente. Los valores de estos coeficientes de difusión están dados en las dos últimas columnas de la tabla 4.2.3. Queremos destacar que la relación  $D_H / D_D$  es menor que la unidad, en concordancia con los resultados obtenidos anteriormente por [Ko76] y que indican que dicho cociente está dentro del rango (0,04-0,6).

Una vez obtenidos los valores de  $D_D$  y  $D_H$  hemos representado  $\ln D_D$  y  $\ln D_H$  en función de  $1/T$  para obtener conclusiones cuantitativas de las energías de activación de ambos modos. Aunque tenemos pocos valores experimentales, los resultados muestran, de acuerdo con la figura 4.2.5, líneas rectas (en la mayoría de los casos). A partir de las pendientes, calculamos las energías de activación asociadas con el modo de difusión de Henry y con el modo de Langmuir. Se puede observar que la energía de activación asociada al modo de Henry es mayor que la asociada al modo de Langmuir.



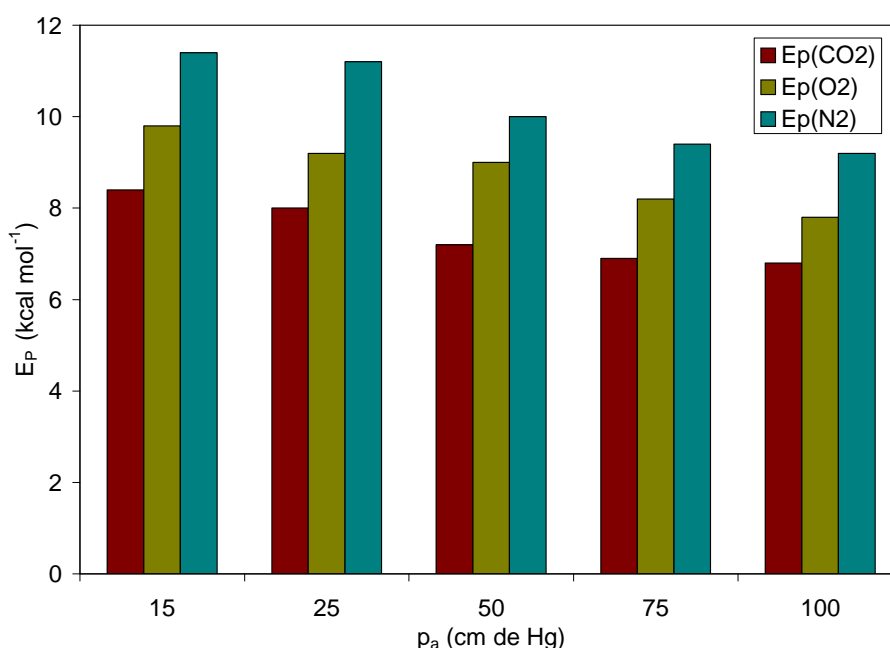
**Figura 4.2.5**  $\ln D_D$  y  $\ln D_H$  en función de  $1/T$  ( $^\circ\text{C}^{-1}$ ).

$E_P$

$E_D$

| $p_a$ (cm Hg) | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|---------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 15            | 8,4             | 9,8            | 11,4           | 6,8             | 7,0            | 6,2            |
| 25            | 8,0             | 9,2            | 11,2           | 7,8             | 7,6            | 6,1            |
| 50            | 7,2             | 9,0            | 10,0           | 8,4             | 8,0            | 6,8            |
| 75            | 6,9             | 8,2            | 9,4            | 8,6             | 8,3            | 7,6            |
| 100           | 6,8             | 7,8            | 9,2            | 9,6             | 8,7            | 7,7            |

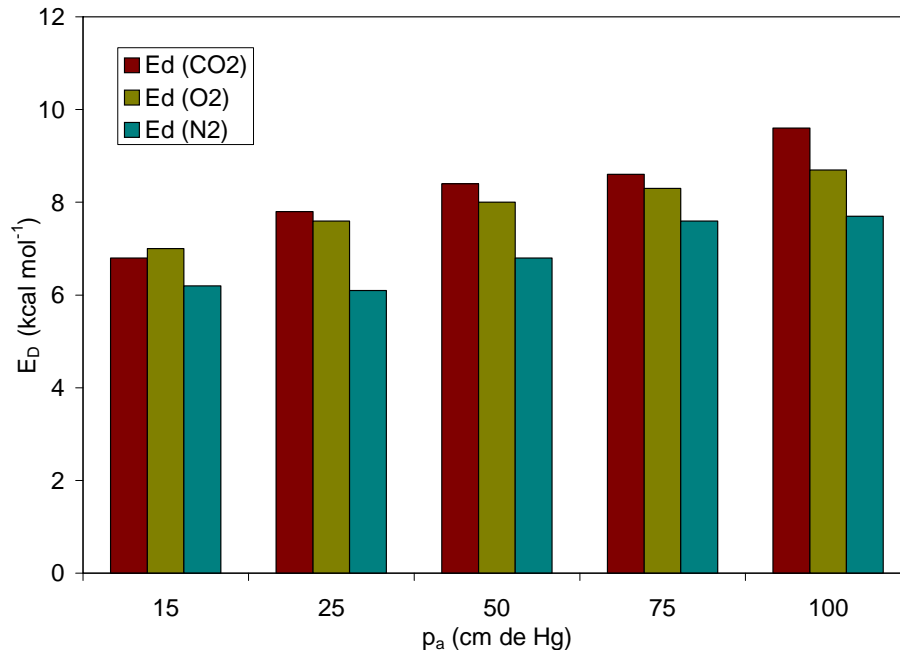
**Tabla 4.2.4** Energías de activación (en kcal mol<sup>-1</sup>) asociadas a los coeficientes de permeabilidad y difusión aparentes de los gases N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en filmes de LLDPE 13, para distintos valores de la presión aplicada en la cámara alta.



**Figura 4.2.6** Energías de activación (en kcal mol<sup>-1</sup>) asociadas a los coeficientes de permeabilidad aparentes de los gases N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en filmes de LLDPE 13, para distintos valores de la presión aplicada en la cámara alta.

Por otro lado, las energías de activación asociadas al proceso de permeación han sido obtenidas representando  $\ln P$  en función de  $1/T$ . Los valores de la energía de activación,  $E_p$ , asociada a la permeación de

los tres gases, para los distintos valores de la presión aplicada en la cámara alta, están recogidos en la tabla 4.2.4, y representados en la figura 4.2.6. Como era de esperar, se aprecia que  $E_P(N_2) > E_P(O_2) > E_P(CO_2)$ , independientemente de la presión,  $p_a$ , aplicada. Por otro lado, hemos de resaltar, que para cada gas  $E_p$  se incrementa con el incremento de la presión aplicada en la cámara alta.



**Figura 4.2.7** Energías de activación (kcal mol<sup>-1</sup>) asociadas a los coeficientes de difusión aparentes de los gases N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en filmes de LLDPE 13, para distintos valores de la presión aplicada en la cámara alta.

La dependencia del coeficiente de difusión aparente para los diferentes gases ha sido también interpretada en términos de la ecuación Arrhenius. En la tabla 4.2.4 (y en la figura 4.2.7) pueden verse las energías de activación, así calculadas. Puede observarse que  $E_D$  se incrementa con la presión en la cámara alta. Además podemos constatar que, para casi todas las presiones de la cámara alta  $E_D(CO_2) > E_D(O_2) > E_D(N_2)$ .

Teniendo en cuenta que  $E_S = E_P - E_D$  la tendencia  $E_S(N_2) > E_S(O_2) > E_S(CO_2)$ , correspondiente a las energías de activación

asociadas al coeficiente de solubilidad, se verifica para todas las presiones estudiadas en el LLDPE 13.

### 4.3 Permselectividad.

La mayoría de las aplicaciones de las membranas están relacionadas con la separación de distintos productos. En membranas como las nuestras, la permeación se produce por el mecanismo de disolución-difusión, por ello la selectividad de nuestras membranas depende fundamentalmente de los coeficientes de difusión y solubilidad.

Para caracterizar la selectividad se utiliza el llamado factor de separación,  $\alpha'$ . Esta magnitud se define, para una mezcla de dos productos  $A$  y  $B$ , como el cociente [Mu92], [Ga97b]:

$$\alpha'(A/B) = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} \quad 4.3.1$$

donde  $y_A$  e  $y_B$  son las concentraciones de los componentes  $A$  y  $B$  en la mezcla que ha permeado, y  $x_A$  y  $x_B$  son las concentraciones de dichos componentes en la mezcla inicial. Cuando  $A$  y  $B$  son dos gases, esta ecuación puede escribirse como [Ko93], [Ga97b]:

$$\alpha'(A/B) = \frac{D(A)S(A)}{D(B)S(B)} \frac{\Delta p_A / p_A}{\Delta p_B / p_B} = \beta \gamma \frac{\Delta p_A / p_A}{\Delta p_B / p_B} \quad 4.3.2$$

donde  $\beta \equiv D(A) / D(B)$  es un factor controlado por la movilidad de los componentes de la mezcla,  $\gamma \equiv S(A) / S(B)$  es un factor dependiente de las solubilidades de éstos,  $p_A$  y  $p_B$  son las presiones parciales de cada gas en la zona de entrada de la mezcla gaseosa, y  $\Delta p_A = p_A - p'_A$  y  $\Delta p_B = p_B - p'_B$ , siendo  $p'_A$  y  $p'_B$  las presiones parciales en la zona de salida.

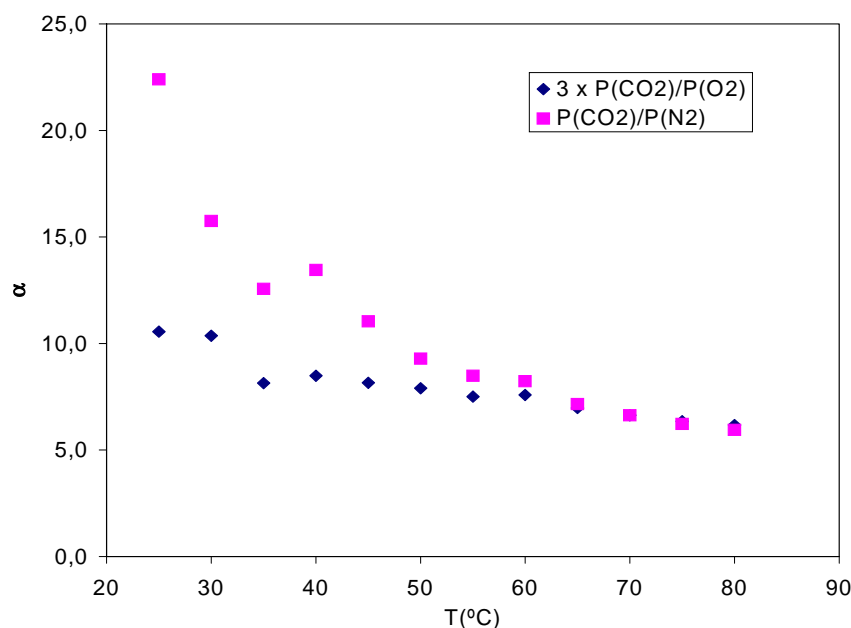
Se suele definir el factor de separación ideal o *permselectividad*,  $\alpha(A/B)$ , como:

$$\alpha(A/B) = \frac{D(A)S(A)}{D(B)S(B)} = \beta\gamma = \frac{P(A)}{P(B)} \quad 4.3.3$$

donde  $P(A)$  y  $P(B)$  representan los coeficientes de permeabilidad del producto A y B, respectivamente.

#### 4.3.1 Dependencia de la selectividad con la temperatura.

Es bien conocido que cuanto mayor es la selectividad menor es la permeabilidad de una membrana.

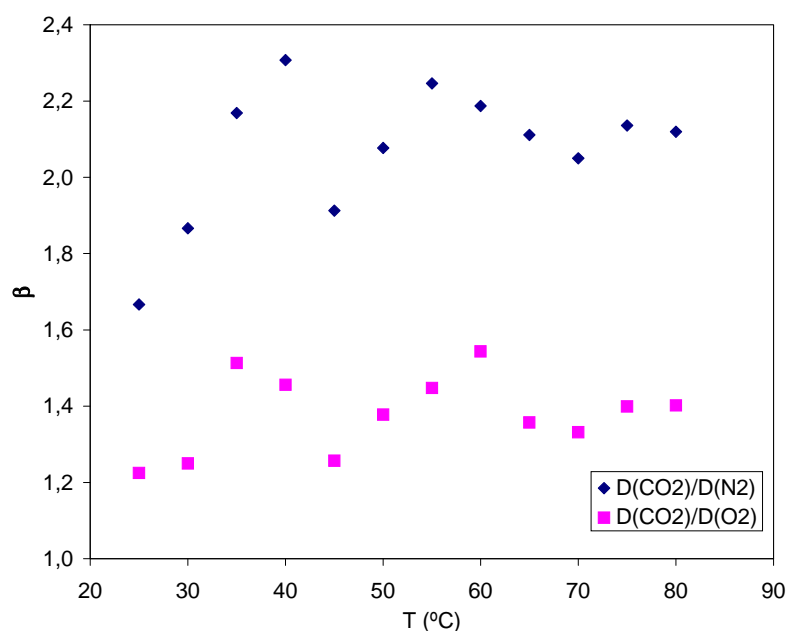


**Figura 4.3.1**  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes de LLDPE 7 templados en función de la temperatura.

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]. Los polímeros que estamos estudiando presentan una temperatura de transición vítrea alrededor de  $-30^\circ\text{C}$  [co96b], aunque la copolimerización con octenos puede modificar ésta

[Cl87], muy por debajo de la temperatura de trabajo en la presente memoria. Por tanto, parece posible que las membranas estudiadas tengan una baja selectividad.

En las figuras 4.3.1, 4.3.3 y 4.3.5 y en las tablas 4.3.1, 4.3.2 y 4.3.3 se muestran los factores de permselectividad  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  para los filmes LLDPE 7, LLDPE 12 y LLDPE 13 templados durante dos horas. Estas permselectividades experimentan un fuerte descenso con el incremento de la temperatura desde 25° C hasta 50° C. Este descenso es bastante menos pronunciado entre 50° C y 80° C.



**Figura 4.3.2**  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes de LLDPE 7 templados en función de la temperatura.

Como era de esperar la permselectividad  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  es bastante mayor que  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ .

Las tres membranas estudiadas tienen una  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  muy similar. Por el contrario la  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  del LLDPE 7 es considerablemente mayor que la de los otros filmes, siendo esta diferencia más acusada a bajas temperaturas.

En las figuras 4.3.2, 4.3.3 y 4.3.6 y en las tablas 4.3.1, 4.3.2 y 4.3.3 se muestran  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  para los filmes LLDPE 7, LLDPE 12 y

## 0B Resultados experimentales

---

LLDPE 13 templados durante dos horas. En los tres filmes se observa claramente que  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2) > \beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ .

| T(°C) | $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ | $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ | $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ | $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ |
|-------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 25    | 22,4                             | 3,5                              | 1,7                             | 1,2                             |
| 30    | 15,8                             | 3,5                              | 1,9                             | 1,3                             |
| 35    | 12,6                             | 2,7                              | 2,2                             | 1,5                             |
| 40    | 13,5                             | 2,8                              | 2,3                             | 1,5                             |
| 45    | 11,0                             | 2,7                              | 1,9                             | 1,3                             |
| 50    | 9,3                              | 2,6                              | 2,1                             | 1,4                             |
| 55    | 8,5                              | 2,5                              | 2,2                             | 1,4                             |
| 60    | 8,2                              | 2,5                              | 2,2                             | 1,5                             |
| 65    | 7,2                              | 2,3                              | 2,1                             | 1,4                             |
| 70    | 6,6                              | 2,2                              | 2,1                             | 1,3                             |
| 75    | 6,4                              | 2,1                              | 2,1                             | 1,4                             |
| 80    | 6,2                              | 2,1                              | 2,1                             | 1,4                             |

**Tabla 4.3.1**  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ ,  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ ,  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes de LLDPE 7 templados.



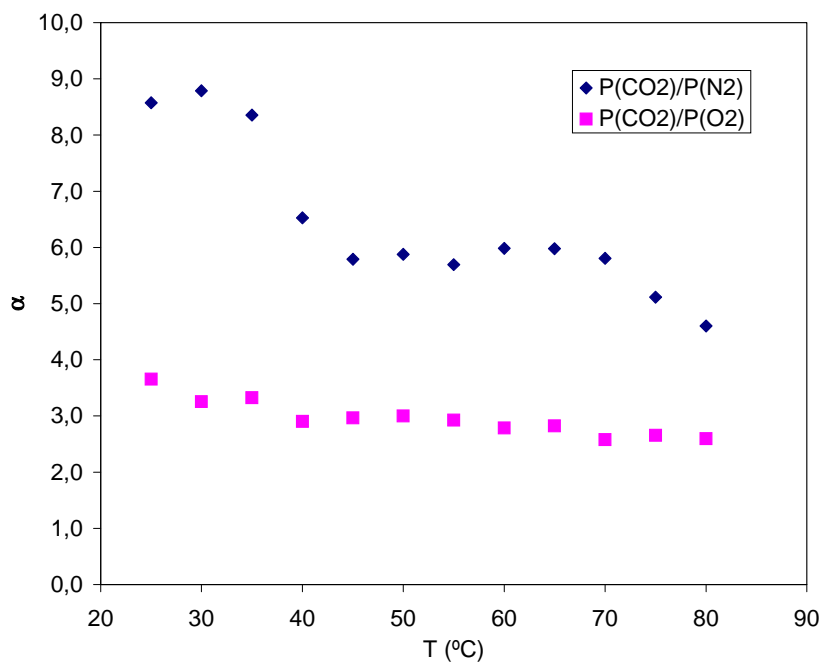


Figura 4.3.3  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes de LLDPE 12 templados en función de la temperatura.

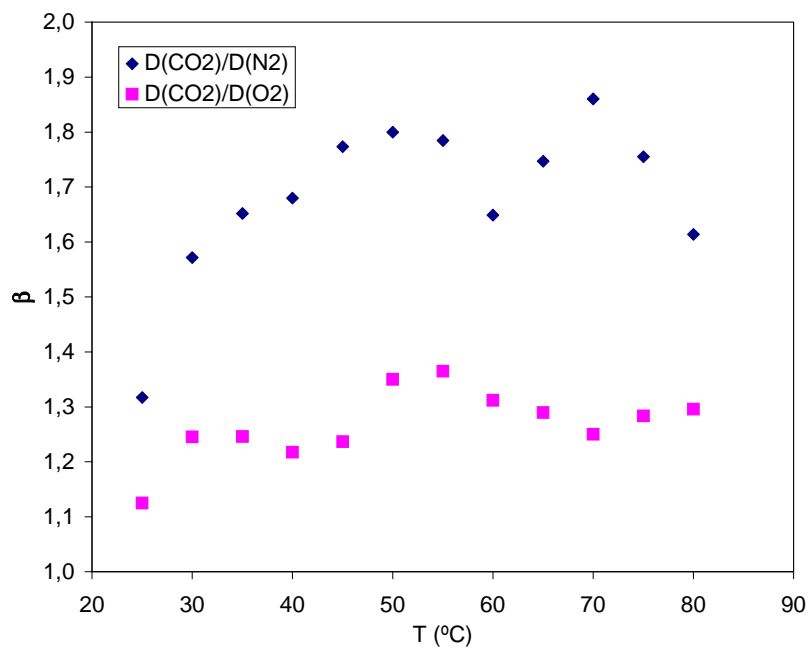


Figura 4.3.4  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes de LLDPE 12 templados en función de la temperatura.

## 0BResultados experimentales

---

| T(°C) | $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ | $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ | $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ | $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ |
|-------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 25    | 8,6                              | 3,7                              | 1,3                             | 1,1                             |
| 30    | 8,8                              | 3,3                              | 1,6                             | 1,2                             |
| 35    | 8,4                              | 3,3                              | 1,7                             | 1,2                             |
| 40    | 6,5                              | 2,9                              | 1,7                             | 1,2                             |
| 45    | 5,8                              | 3,0                              | 1,8                             | 1,2                             |
| 50    | 5,9                              | 3,0                              | 1,8                             | 1,4                             |
| 55    | 5,7                              | 2,9                              | 1,8                             | 1,4                             |
| 60    | 6,0                              | 2,8                              | 1,6                             | 1,3                             |
| 65    | 6,0                              | 2,8                              | 1,7                             | 1,3                             |
| 70    | 5,8                              | 2,6                              | 1,9                             | 1,3                             |
| 75    | 5,1                              | 2,7                              | 1,8                             | 1,3                             |
| 80    | 4,6                              | 2,6                              | 1,6                             | 1,3                             |

**Tabla 4.3.2**  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ ,  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ ,  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes de LLDPE 12 templados.

| T(°C) | $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ | $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ | $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ | $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ |
|-------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 25    | 10,3                             | 3,5                              | 3,5                             | 2,2                             |
| 35    | 13,1                             | 3,9                              | 3,0                             | 2,1                             |
| 45    | 8,1                              | 3,6                              | 2,8                             | 1,8                             |
| 55    | 7,8                              | 2,8                              | 2,5                             | 1,6                             |
| 65    | 6,2                              | 3,4                              | 2,6                             | 2,1                             |
| 75    | 4,8                              | 3,0                              | 2,0                             | 1,8                             |
| 85    | 4,8                              | 2,9                              | 1,6                             | 1,6                             |

**Tabla 4.3.3**  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ ,  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ ,  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes de LLDPE 13 sin templar.

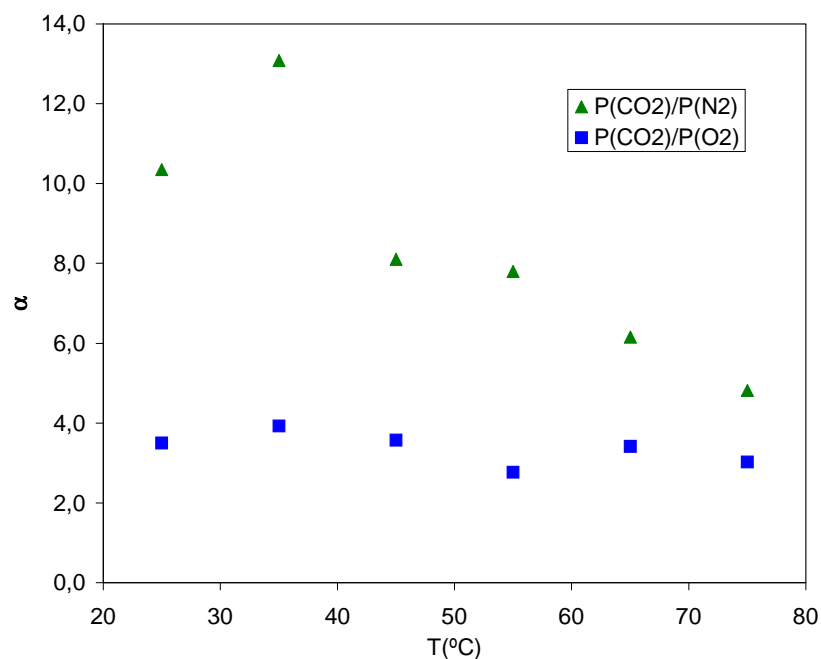


Figura 4.3.5  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes de LLDPE 13 sin templar en función de la temperatura.

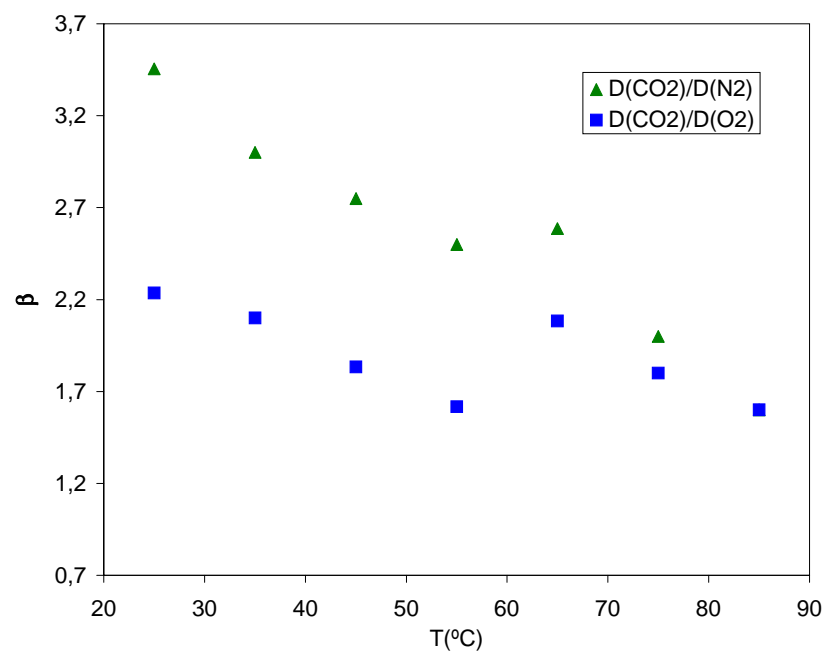


Figura 4.3.6  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes de LLDPE 13 sin templar en función de la temperatura.

4.3.2 Dependencia de la selectividad con el tiempo de templado.

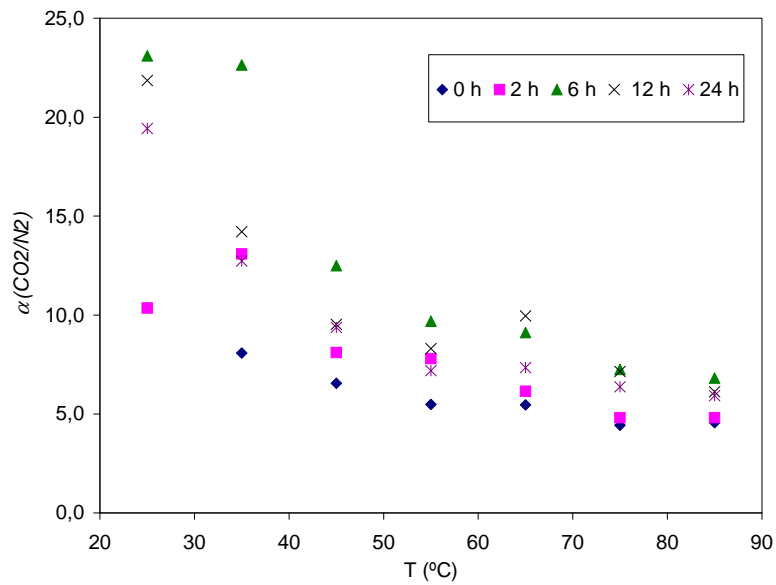


Figura 4.3.7  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  de los filmes de LLDPE 13 con 0, 2, 6, 12 y 24 horas de templado en función de la temperatura.

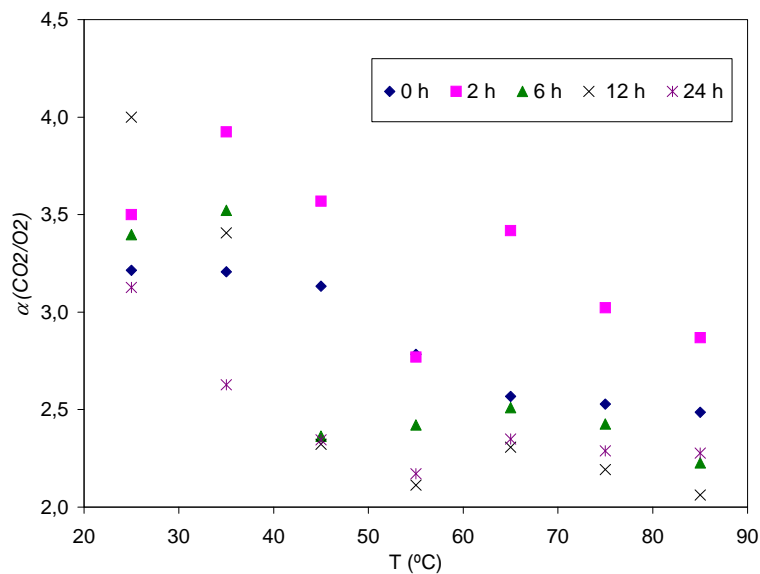


Figura 4.3.8  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes de LLDPE 13 con 0, 2, 6, 12 y 24 horas de templado en función de la temperatura.

| T(°C) | $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ |      |      |      |      | $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ |     |     |      |      |
|-------|----------------------------------|------|------|------|------|----------------------------------|-----|-----|------|------|
|       | 0 h                              | 2 h  | 6 h  | 12 h | 24 h | 0 h                              | 2 h | 6 h | 12 h | 24 h |
| 25    | 10,4                             | 10,3 | 23,1 | 21,8 | 19,4 | 3,2                              | 3,5 | 3,4 | 4,0  | 3,1  |
| 35    | 8,1                              | 13,1 | 22,6 | 14,2 | 12,7 | 3,2                              | 3,9 | 3,5 | 3,4  | 2,6  |
| 45    | 6,6                              | 8,1  | 12,5 | 9,5  | 9,4  | 3,1                              | 3,6 | 2,4 | 2,3  | 2,3  |
| 55    | 5,5                              | 7,8  | 9,7  | 8,3  | 7,2  | 2,8                              | 2,8 | 2,4 | 2,1  | 2,2  |
| 65    | 5,5                              | 6,2  | 9,1  | 10,0 | 7,3  | 2,6                              | 3,4 | 2,5 | 2,3  | 2,3  |
| 75    | 4,4                              | 4,8  | 7,3  | 7,1  | 6,4  | 2,5                              | 3,0 | 2,4 | 2,2  | 2,3  |
| 85    | 4,6                              | 4,8  | 6,8  | 6,1  | 5,9  | 2,5                              | 2,9 | 2,2 | 2,1  | 2,3  |

**Tabla 4.3.4**  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes de LLDPE 13 con 0, 2, 6, 12 y 24 horas de templado en función de la temperatura.

En las figuras 4.3.7 y 4.3.8 y en la tabla 4.3.4 podemos ver los valores de la selectividad  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ , obtenidos para el film LLDPE 13 en función del tiempo de templado, para las diferentes temperaturas estudiadas. Se observa un ligero aumento de  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  con las primeras horas de templado, por el contrario no se detecta tal fenómeno en  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ . Así mismo, se observa que el factor de separación disminuye a medida que aumenta la temperatura en todos los casos.

Al analizar los resultados obtenidos para la movilidad  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ , cuyos resultados se muestran en la tabla 4.3.5, podemos observar que la movilidad aumenta en un factor 4 para los primeros tiempos de templado a temperaturas bajas, pasando a ser dicho incremento de 1,5 a dos veces mayor para elevadas temperaturas, en el  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ .

Estos incrementos son sensiblemente menores para la movilidad  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ , que a temperaturas bajas se incrementa en un factor entre 2 y 2,5, mientras que para altas temperaturas el factor es tan sólo de 1,5.

## 0BResultados experimentales

---

Por todo ello pensamos que la selectividad en movilidad es mayor durante las primeras horas de templado, pasando gradualmente dicha selectividad a ser prácticamente insensible al tipo de gas.

Cuando comparamos la permselectividad ( $\alpha$ ) y la movilidad ( $\beta$ ) con el tiempo de templado y con la temperatura para cada molécula penetrante, se observa que el factor de selectividad de la solubilidad disminuye con la temperatura para cada tiempo de templado. No obstante dicho comportamiento es anómalo cuando analizamos sólo el efecto del templado, ya que, cuando aumenta la temperatura, la variación es prácticamente independiente del templado.

| T(°C) | $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ |     |     |      |      | $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ |     |     |      |      |
|-------|---------------------------------|-----|-----|------|------|---------------------------------|-----|-----|------|------|
|       | 0 h                             | 2 h | 6 h | 12 h | 24 h | 0 h                             | 2 h | 6 h | 12 h | 24 h |
| 25    | 0,8                             | 3,5 | 3,2 | 2,5  | 1,7  | 1,0                             | 2,2 | 2,5 | 2,5  | 1,4  |
| 35    | 0,9                             | 3,0 | 2,9 | 2,8  | 2,1  | 1,0                             | 2,1 | 2,4 | 2,4  | 1,4  |
| 45    | 1,1                             | 2,8 | 2,7 | 2,3  | 2,1  | 1,2                             | 1,8 | 2,2 | 1,9  | 1,5  |
| 55    | 1,3                             | 2,5 | 2,4 | 2,1  | 1,7  | 1,3                             | 1,6 | 2,0 | 2,0  | 1,4  |
| 65    | 1,5                             | 2,6 | 2,2 | 1,7  | 1,4  | 1,4                             | 2,1 | 1,8 | 1,7  | 1,3  |
| 75    | 1,4                             | 2,0 | 2,7 | 1,9  | 1,3  | 1,3                             | 1,8 | 2,0 | 1,7  | 1,5  |
| 85    | 1,5                             | 1,6 | 2,0 | 2,0  | 1,3  | 1,3                             | 1,6 | 1,7 | 1,6  | 1,2  |

**Tabla 4.3.5**  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes de LLDPE 13 con 0, 2, 6, 12 y 24 horas de templado en función de la temperatura.

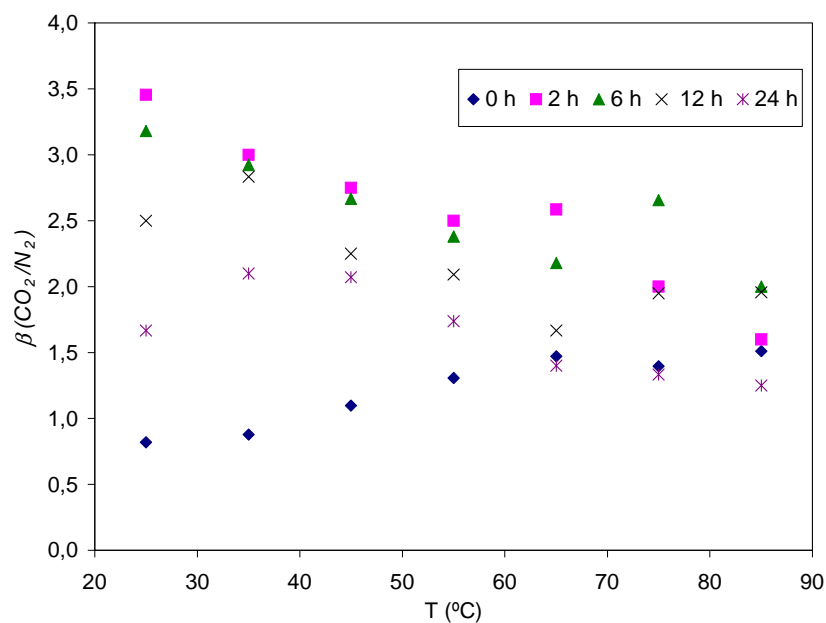


Figura 4.3.9  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  de los filmes de LLDPE 13 con 0, 2, 6, 12 y 24 horas de templado en función de la temperatura.

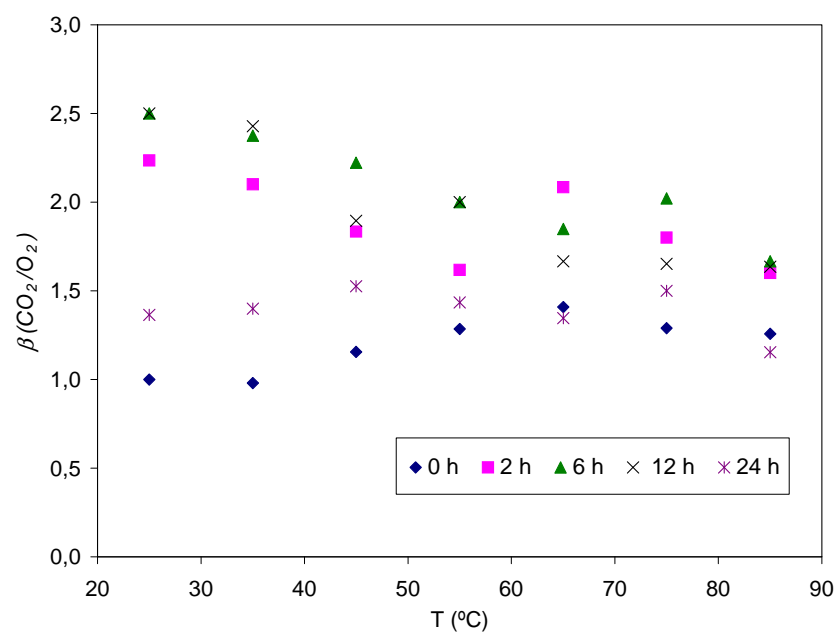


Figura 4.3.10  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes de LLDPE 13 con 0, 2, 6, 12 y 24 horas de templado en función de la temperatura.

**4.3.3 Dependencia de la selectividad con la presión.**

Las tablas 4.3.6 y 4.3.7 nos muestran  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ ,  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ ,  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  del film LLDPE 13, medidas con distintas presiones de gas en la cámara alta. En las figuras 4.3.11 y 4.3.12 se representan los valores de las permselectividades  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ ,  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ , para dos valores de la presión en la cámara alta.

| T(°C) | $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ |      |      |      |      | $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ |      |      |      |      |
|-------|----------------------------------|------|------|------|------|----------------------------------|------|------|------|------|
|       | 15,0                             | 24,9 | 49,8 | 74,8 | 99,6 | 15,0                             | 24,9 | 49,8 | 74,8 | 99,6 |
| 25    | 15,4                             | 14,9 | 13,4 | 13,9 | 11,6 | 4,7                              | 4,4  | 4,5  | 4,3  | 4,0  |
| 35    | 11,7                             | 11,9 | 13,3 | 11,2 | 14,8 | 4,1                              | 4,1  | 4,2  | 4,4  | 4,7  |
| 45    | 10,3                             | 10,1 | 10,8 | 11,2 | 11,3 | 3,8                              | 3,8  | 3,7  | 3,7  | 3,7  |
| 55    | 8,6                              | 7,9  | 9,4  | 9,4  | 9,0  | 3,6                              | 3,6  | 3,6  | 3,7  | 3,5  |
| 65    | 8,7                              | 8,4  | 8,1  | 8,2  | 8,3  | 3,5                              | 3,5  | 3,4  | 3,4  | 3,4  |

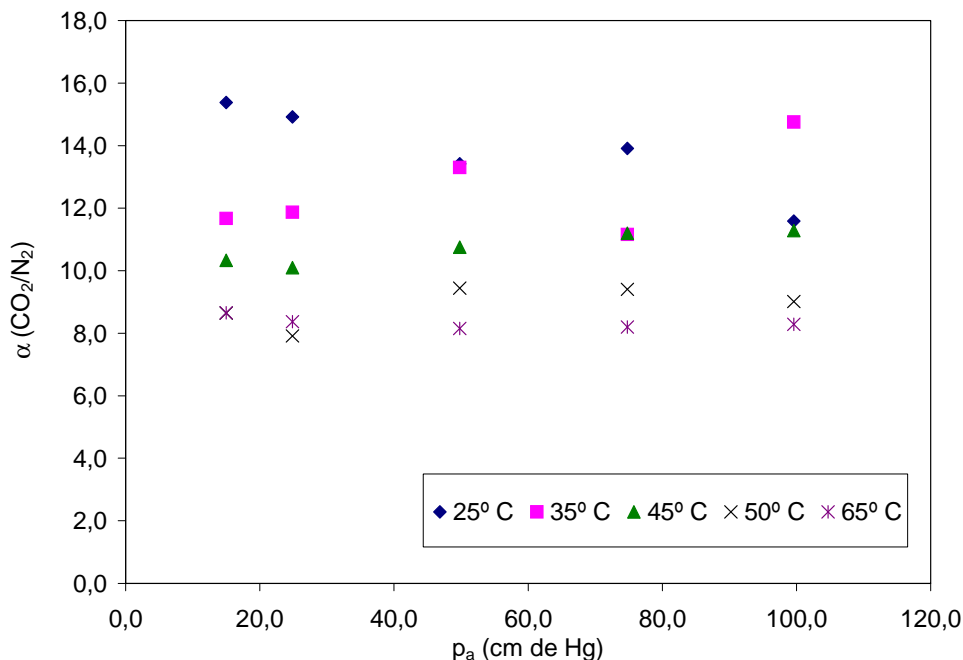
**Tabla 4.3.6**  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes de LLDPE 13 a distintas presiones (cm Hg) y temperaturas.

| T(°C) | $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ |      |      |      |      | $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ |      |      |      |      |
|-------|---------------------------------|------|------|------|------|---------------------------------|------|------|------|------|
|       | 15,0                            | 24,9 | 49,8 | 74,8 | 99,6 | 15,0                            | 24,9 | 49,8 | 74,8 | 99,6 |
| 25    | 0,54                            | 0,55 | 0,56 | 0,51 | 0,49 | 0,81                            | 0,88 | 0,87 | 0,84 | 0,83 |
| 35    | 0,57                            | 0,57 | 0,55 | 0,54 | 0,52 | 0,84                            | 0,83 | 0,77 | 0,77 | 0,74 |
| 45    | 0,62                            | 0,63 | 0,62 | 0,58 | 0,54 | 0,95                            | 0,95 | 0,96 | 0,93 | 0,89 |
| 55    | 0,48                            | 0,42 | 0,38 | 0,42 | 0,40 | 0,79                            | 0,79 | 0,77 | 0,73 | 0,69 |
| 65    | 0,48                            | 0,42 | 0,45 | 0,43 | 0,37 | 0,68                            | 0,62 | 0,64 | 0,73 | 0,74 |

**Tabla 4.3.7**  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes de LLDPE 13 a distintas presiones (cm Hg) y temperaturas.



En la tabla 4.3.6 puede observarse que la magnitud de  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  son de 15 y 4,4 respectivamente a  $25^\circ\text{C}$  y  $p_a = 25\text{ cm de Hg}$ , decreciendo a 8,4 y 3,5, respectivamente, a  $65^\circ\text{C}$  para la misma presión.

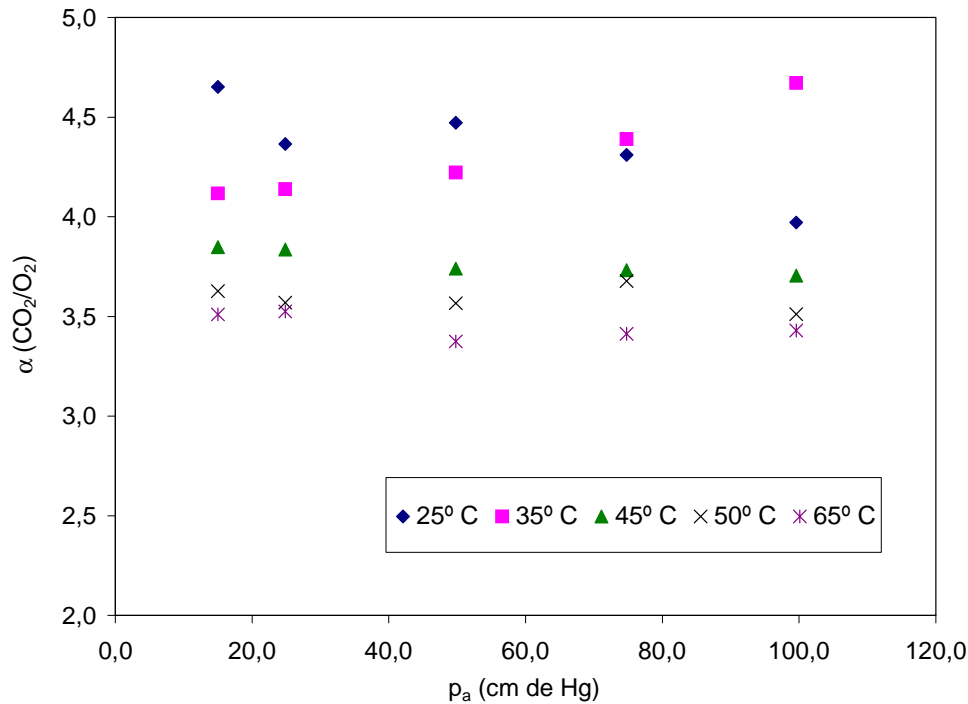


**Figura 4.3.11**  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  de los filmes de LLDPE 13 en función de la presión (cm de Hg) para distintas temperaturas.

Las permselectividades  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ ,  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  no experimentan cambios significativos al variar el rango de presiones entre 150 Torr y 1000 Torr. Por el contrario  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  experimentan un ligero descenso con el incremento de la presión a casi todas las temperaturas a las que se ha trabajado.

En la tabla 4.3.8 se dan los coeficientes de permeabilidad de diferentes membranas vítreas [Mu93]. En ella puede observarse que los coeficientes de permeabilidad aparentes del  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  a través de filmes semicristalinos de LLDPE, son significativamente mayores que los correspondientes a las membranas preparadas a partir de polisulfonas y policarbonatos. Aunque las membranas vítreas preparadas a partir del poli(óxido de 3,4-dimetilsulfonfenileno), (PPO), son más permeables al  $\text{CO}_2$  y

al  $N_2$  que los filmes de LLDPE, la permselectividad  $\alpha(CO_2/N_2)$  es muy semejante en ambos casos. En general, el valor de este coeficiente  $\alpha$ , en los filmes elásticos de LLDPE, es muy parecido al de las membranas vítreas.



**Figura 4.3.12**  $\alpha(CO_2/O_2)$  de los filmes de LLDPE 13 en función de la presión (cm de Hg) para distintas temperaturas.

Podemos concluir que el transporte de gas a través de membranas elastoméricas semicristalinas de LLDPE es semejante al que aparece en las membranas en estado vítreo. La fuerte dependencia de las características difusivas de los gases con la presión en la región de bajas presiones puede ser interpretado de acuerdo con la teoría del modo dual de sorción. La diferencia fundamental entre los filmes de LLDPE usados en este trabajo y las membranas vítreas antes mencionadas, está en el parámetro  $b$ , cuyo valor para el  $CO_2$  es, alrededor de un orden de magnitud, mayor que las encontradas en las otras membranas.

Finalmente podemos decir que las selectividades que presentan estos polietilenos aumentan notablemente durante los primeros tiempos de templado, siendo dicho incremento más acusado cuando la temperatura de trabajo es baja en comparación con lo que se observa a temperaturas superiores a la relajación  $\alpha$ , y tanto más cuando nos acercamos a la temperatura de fusión. Por otro lado, la selectividad disminuye al aumentar la temperatura de trabajo, siendo prácticamente independiente de la presión.

| Material                 | $P(O_2)$ | $P(N_2)$ | $P(CO_2)$ |
|--------------------------|----------|----------|-----------|
| Polisulfona              | 1,1      | 0,18     | 6,9       |
| Policarbonato            | —        | 0,30     | 8,0       |
| Poli (óxido de fenileno) | —        | 3,81     | 75,7      |
| LLDPE                    | 4,8      | 1,5      | 20        |

**Tabla 4.3.8** Coeficientes de permeabilidad (barrers) a 25° C de diferentes membranas vítreas.

En cuanto a la movilidad, hemos comprobado que aumenta sensiblemente con el tiempo de templado, siendo la diferencia menos acusada que la observada en la permselectividad. Así mismo, el cambio con la presión es muy pequeño. Todo ello pudiera deberse a los cambios morfológicos que aparecen en este tipo de filmes semicristalinos, los cuales presentan variaciones importantes en el coeficiente de solubilidad, tal y como ya hemos discutido al analizar el comportamiento de este coeficiente con la presión, de acuerdo con el modo dual de sorción.

Finalmente, si nos fijamos en el factor separador  $\alpha(O_2/N_2)$  a 35° C del polietileno LLDPE 13, vemos que su valor es 2,5 muy parecido al que poseen otros polímeros en estado elastomérico como el PDMS (polidimetilsiloxano) cuyo factor separador es del orden de 2,2 y los cauchos naturales, en los que el factor separador es aproximadamente 2,9; sin embargo es mucho menor al que tienen otros polímeros en estado

vítreo, como el acetato de celulosa, cuyo poder separador es 5,5, o como el TMPC (policarbonato de tetrametil bisfenol-A), cuyo poder separador es 5,1 [Ag93a], [Ag93a], [Mu93].

## Conclusiones

- Nuestro trabajo se ha centrado en el estudio de los coeficientes que caracterizan el transporte de los gases  $N_2$ ,  $O_2$  y  $CO_2$  a través tres filmes de polietileno lineal de baja densidad, obtenidos por coextrusión bajo diferentes condiciones de procesamiento.

- Debido a que los filmes tenían un espesor muy pequeño ( $23 \mu m$ ), las medidas del tiempo de retardo presentaban, a temperaturas moderadas y altas, valores muy pequeños, siendo los errores estimados en la determinación del coeficiente de difusión del orden del 15 al 20%. Con el fin de disminuir la cuantía del error, se realizaron las medidas a través de una batería de tres filmes que se prepararon prensando, mediante un rodillo, tres filmes juntos de cada uno de los polietilenos. De este modo, obtuvimos un considerable aumento del tiempo de retardo y una disminución de los errores relativos que acompañaban a la medida del coeficiente de difusión.

- Los resultados obtenidos para diferentes baterías de filmes, ponen de manifiesto que el efecto de las capas límite es suficientemente pequeño para poderlo despreciar, observándose que la relación entre el tiempo de retardo y el número de filmes, viene dado aproximadamente por la ecuación  $\theta = n^2 \theta_1$ .

### 5.1 Efecto de la temperatura sobre $P$ , $D$ y $S$ .

- En todas nuestras medidas, se ha constatado que la temperatura es el parámetro que más afecta a la magnitud de los coeficientes que caracterizan los procesos difusionales. Hemos observado que en todos los filmes, tanto  $P$  como  $D$  aumentan con la temperatura. La tendencia seguida para los gases estudiados en todas las membranas y para la mayoría de las temperaturas ha sido:

$$P(CO_2) > P(O_2) > P(N_2)$$

$$D(CO_2) > D(O_2) > D(N_2)$$

$$S(CO_2) > S(O_2) > S(N_2)$$

Dichas tendencias están de acuerdo con lo obtenido por otros investigadores y en contraposición a los diámetros cinéticos que presentan cada uno de los gases estudiados ( $d(\text{CO}_2) < d(\text{O}_2) < d(\text{N}_2)$ ) como cabría esperar.

- En polietilenos de baja cristalinidad obtenidos por medio de diferentes condiciones de procesamiento, se ha observado la aparición de un incremento de la permeabilidad entre 30° y 55°C, seguido por un *plateau* donde la permeabilidad alcanza un valor prácticamente constante.

- El incremento de  $P$ ,  $D$  y  $S$  con la temperatura se hace sustancialmente mayor a partir de 45° – 50° C. Dichos cambios fueron también observados en un análisis de relajación mecánica donde se distinguían dos picos, alrededor de 27 y 52° C. Teniendo en cuenta que dicho cambio obedece a la aparición de un pico en la relajación  $\alpha$  a la temperatura  $T_\alpha$ , correspondiente a la aparición de la fase cristalina, debe originarse un cierto tipo de movimientos en el cristal, fundamentalmente en la región interfacial, que da lugar a un aumento de los coeficientes de permeabilidad y difusión aparente.

- Hemos observado mediante calorimetría diferencial de barrido la existencia de un pequeño pico de fusión, en las muestras sin templar, a la temperatura a la que se produce el fuerte incremento en los valores de  $P$ ,  $D$ .

### 5.1.1 Subida y bajada. Histéresis.

- Se ha estudiado la evolución de  $P$  y  $D$  con la temperatura, permaneciendo constante la presión, y siguiendo dos etapas diferentes:

a.- Subiendo la temperatura de 5° en 5° C, desde 25° hasta 85° C.

b.- Bajando la temperatura desde 85° hasta 25° C, también de 5° en 5° C.

En todos los casos se observaron pequeñas diferencias que pensamos son consecuencia de algún fenómeno de histéresis, siendo estas tanto más acusadas conforme aumentábamos la temperatura. Las diferencias encontradas, nos hicieron sospechar que se producía algún cambio morfológico en los filmes, cuando estos permanecían un cierto tiempo a temperaturas próximas a la temperatura de fusión. Ello condujo a la

realización del estudio de la variación de  $P$ ,  $D$  y  $S$ , con los filmes templados a 80° y 85° C.

- El nitrógeno presentaba más histéresis que el dióxido de carbono, lo que presumiblemente hace pensar que el polietileno se presenta ante el dióxido de carbono como si tuviera cierto efecto memoria.

### 5.1.2 Templado de los filmes de polietileno.

- El termograma correspondiente al LLDPE 13 para diferentes tiempos de templado: 0, 2, 4, 6 h, muestra un pico borroso en la vecindad de los 40° C en el film sin templar, que desaparece con el templado. Este pico, característico de los filmes de LLDPE, presumiblemente refleja la fusión de pequeñas entidades cristalinas en el seno del film, que suponemos particularmente presentes en las interfases amorfo-cristalinas de cada una de las capas ABC que constituyen el film y que son de diferente densidad y composición. El templado posiblemente elimina estas zonas cristalinas y es por ello que no aparece dicho pico en los termogramas del film templado.

- Las endotermas presentan un comportamiento semejante entre 90° C y 130° C, aproximadamente. Este pico representa la fusión y está centrado alrededor de los 120° C, siendo independiente del tiempo de templado.

- Hemos comprobado que el templado no afecta de forma significativa a la birrefringencia de los filmes. Este hecho por el cual el tiempo de templado no influye sobre la birrefringencia, ni tampoco sobre la endoterma de fusión, sugiere que el incremento observado en la permeabilidad a través de filmes templados, respecto a los filmes sin templar, se debe a cambios morfológicos que aparecen por la fusión de pequeños cristales al aumentar la temperatura. Dicho comportamiento ha sido también corroborado por lo observado en otros estudios mecánicos y difusivos de otros polietilenos dentro de la relajación  $\alpha$ .

- Los valores obtenidos para el coeficiente de permeabilidad aparente de los tres filmes experimentan un incremento notable con el templado, observándose para todos los gases la siguiente tendencia:

$$P(\text{LLDPE 7}) < P(\text{LLDPE 12}) < P(\text{LLDPE 13})$$

- Se ha observado que en el LLDPE 13 el coeficiente de permeabilidad experimenta un claro aumento en las dos primeras horas de templado. Sin embargo para tiempos mayores, este coeficiente parece que se comporta independientemente del tiempo de templado, aumentando con la temperatura.

- En los tres filmes se produce un descenso de los coeficientes de difusión con el templado. Este descenso es mayor en el nitrógeno que en el oxígeno y en éste, a su vez, mayor que en el dióxido de carbono, durante las dos primeras horas del templado, siendo el efecto muy pequeño para tiempos mayores. Esta disminución está en relación con el tamaño de la molécula penetrante. Pensamos que ello debe ser consecuencia de los cambios morfológicos, en particular del cambio de volumen libre que se produce durante las primeras horas del proceso de templado, posteriormente el efecto memoria puede favorecer la difusión.

- El aumento de la permeabilidad, acompañado de un descenso del coeficiente de difusión aparente con el tiempo de templado, en los polietilenos lineales de baja densidad fabricados por coextrusión, sin que se observe una notable influencia sobre la cristalinidad, puede ser debido al aumento de la solubilidad aparente de los gases en el film, como consecuencia de la posible modificación de la estructura de la interfase amorfo-cristalina, a consecuencia del templado producido.

En dicha modificación pueden intervenir dos procesos:

a.- La formación de pequeños cristales (al romperse otros más grandes), acompañada de un incremento de la transición orden-desorden en las moléculas orientadas próximas a la interfase. Esto favorecería la formación de defectos de empaquetamiento molecular en cristales y/o de la interfase amorfo-cristalina, que pueden acomodar a las moléculas, aumentando así el coeficiente de solubilidad aparente. Al mismo tiempo este proceso puede introducir tortuosidad en los caminos que pudieran recorrer las moléculas para atravesar el film, disminuyendo, de esta forma, el coeficiente de difusión aparente.

b.- Aumento de la región amorfa, lo que favorecería el incremento de la solubilidad en esta región, al mismo tiempo que aumentaría el coeficiente de difusión aparente. Según los resultados experimentales, este efecto sobre  $D$  sería menor que el producido en el proceso a.

- El coeficiente de solubilidad de los tres gases presenta un patrón parecido,  $S$  experimenta un incremento más o menos gradual con el



tiempo de templado. Ahora bien, en términos absolutos, para cada gas y cada tiempo de templado, los filmes presentan un comportamiento desigual. Mientras que para el nitrógeno parece observarse que la solubilidad aumenta con la temperatura, para cada tiempo de templado, en el caso del oxígeno y del dióxido de carbono no parece observarse una variación clara de la solubilidad con la temperatura, esto se da más acusadamente en el caso del CO<sub>2</sub>.

### 5.1.3 Obtención de las energías de activación.

- En el estudio del LLDPE 13 sin templar, hemos observado que la variación del coeficiente de difusión del N<sub>2</sub> con la temperatura muestra dos intervalos (25-55° C y 55-85° C) claramente diferenciados, que responden a dos ajustes Arrhenius diferentes para el film sin templar, y un solo intervalo para el film templado.

- Para el O<sub>2</sub> ocurre algo similar, pero las pendientes de los dos intervalos del film sin templado son más parecidas, lo que hace que tengan un mayor parecido con los filmes templados.

- En el caso del CO<sub>2</sub>, ya no existe una clara diferencia entre las formas de las gráficas de los coeficientes de difusión frente a la temperatura para el film templado o sin templar.

- Este comportamiento, con dos pendientes diferentes en dos intervalos de temperatura, desaparece con el templado. Así, todos nuestros filmes templados presentan un comportamiento tipo Arrhenius en todo el intervalo de temperaturas medido.

- Como ya se ha comentado, en los filmes sin templar se ha observado un cambio en la energía de activación asociada a la permeabilidad, alrededor de los 45° C, lo que conduce a pensar que se produce un comportamiento Arrhenius anómalo. Ello puede ser consecuencia de alguna posible recristalinización que comienza a la temperatura de la relajación  $\alpha$ .

- Las energías de activación no sufren variaciones importantes con el templado, aunque sí con la naturaleza del gas. Observándose que las energías de activación para los coeficientes de permeabilidad siguen la pauta  $E_p(\text{CO}_2) < E_p(\text{O}_2) < E_p(\text{N}_2)$ . Análogamente las energías de activación para los coeficientes de difusión siguen la pauta  $E_D(\text{CO}_2) > E_D(\text{O}_2) > E_D(\text{N}_2)$ .

### 5.1.4 Variación de $P$ , $D$ y $S$ con el volumen libre.

- El hecho de que la energía de activación para el coeficiente de difusión aparente a través de filmes no templados, sea menor que en los templados, sugiere que el templado produce cambios morfológicos que causan una obstrucción adicional a la difusión, estrechamente relacionados con el volumen libre del polímero.

- Cuando comparamos los valores obtenidos para  $D$  aparente en los tres filmes, los valores del LLDPE12 sin templar son significativamente mayores que los del LLDPE 13 y LLDPE 7, respectivamente.

- El parámetro  $A_d$  sigue la relación  $A_d(N_2) < A_d(O_2) < A_d(CO_2)$ , y el parámetro  $B_d$  la relación inversa, en el caso de los filmes LLDPE 7 y LLDPE 12.

- Hemos observado, también, que los valores de  $A_d$  son bastante más grandes en el caso del LLDPE 7 que en el LLDPE 12. Para el LLDPE 13 sin templado, éste es aun más pequeño que los correspondientes a los otros dos filmes. Esta misma relación cumple el parámetro  $B_d$ . Esto nos permite suponer que los parámetros de volumen libre son muy sensibles a las características estructurales de los filmes, en el sentido en que  $A_d$  y  $B_d$  son mayores cuanto mayor es la birrefringencia del film.

- Stern, Kulkarni y Frisch [St83] llevaron a cabo un estudio de la permeación de gases a través de filmes de polietileno, encontrando que los valores de  $A_d$  y  $B_d$  para el  $CO_2$  son  $5,4 \times 10^{-11}$  ( $m^2 \text{ g mol} / \text{s J}$ ) y 0,40 respectivamente. Aunque este valor de  $A_d$  esta próximo al obtenido por nosotros para el film LLDPE 13 sin templado, no sucede lo mismo con el valor de  $B_d$ , siendo, eso sí, del mismo orden.

- Los resultados de nuestras medidas no muestran una dependencia definida de  $B_d$  respecto al tiempo de templado, excepto en el caso del  $N_2$  en el que  $B_d$  se incrementa con él.

### 5.2 Efecto de la presión sobre $P$ , $D$ y $S$ .

- El efecto más notable del templado es un fuerte incremento de la solubilidad de los gases en los filmes de LLDPE 13. Dicho

comportamiento puede ser atribuido a un cambio en el proceso de adsorción que tiene lugar en los defectos de los cristales y/o en las cavidades formadas en la interfase. En este sentido, el proceso de adsorción juega un papel importante en el transporte de gas. Si esta suposición es válida, el modelo dual de sorción, que proporciona un tratamiento válido para el estudio del transporte de gas en membranas vítreas, también puede describir el transporte de gases en polímeros semicristalinos templados, como es el que nos ocupa.

- Para efectuar un estudio práctico de esta suposición, hemos analizado los cambios de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad aparentes en función de la presión. Los resultados obtenidos han sido interpretados suponiendo que la adsorción de gas tipo Langmuir juega un papel importante en la solubilidad de los filmes.

- Ha sido realizado un estudio de cómo pueden afectar a la difusión los efectos combinados de la presión y temperatura. En este sentido hemos observado una fuerte dependencia de los procesos difusionales con la presión de la cámara alta, sobre todo a presiones bajas y temperaturas altas.

- Hemos deducido, aplicando el modelo dual de sorción, los valores de los coeficientes de difusión aparentes, para todos los gases analizados, en los modos de Henry y de Langmuir.

- Hemos obtenido el coeficiente de solubilidad de la ley de Henry  $S_D$  y la capacidad de sorción de Langmuir  $C'_H$ .

- Para cada temperatura, la contribución del primer modo (modo de Henry),  $S_D$   $D_D$ , del coeficiente de permeabilidad tiende a aumentar ligeramente desde el  $N_2$  al  $O_2$ , mientras que dicho aumento es considerable entre el  $O_2$  y el  $CO_2$ . Lo mismo ocurre con el parámetro  $D_H$   $C'_H$   $b$  correspondiente al modo Langmuir. El valor del parámetro de afinidad,  $b$ , para cada uno de los gases, se incrementa al aumentar la temperatura, observándose además que  $b$  disminuye al aumentar el diámetro cinético de la molécula penetrante.

- Se han estimado los valores aparentes de  $S_D$  y  $C'_H$  a partir de las medidas del coeficiente de solubilidad aparente en función de la presión,  $p_a$ , en la cámara alta, observándose que en general, los valores de  $S_D$  y  $C'_H$  obtenidos para membranas medidas por otros investigadores son mayores que los obtenidos en nuestros filmes de LLDPE fabricados por

coextrusión. Sin embargo, los resultados encontrados para  $b$  en nuestros filmes son significativamente mayores que en las otras.

- Es importante resaltar también, que los valores de  $S_D$  para el  $\text{CO}_2$  en los filmes de LLDPE, son más bajos que los correspondientes a membranas en estado vítreo, medidas por otros investigadores. Incluso si los comparamos con polietilenos totalmente amorfos, resultan más bajos. En este caso, la constante de Henry  $S_D$  para el LLDPE 13 tiene un valor de  $9,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3} \text{ (polímero amorfo) cm}^{-1} \text{ Hg}$ , muy próximo al valor correspondiente a las membranas en estado amorfo de PC, pero significativamente más bajas que las membranas de TMCBPC y TMBPPC. Este comportamiento puede ser debido al hecho por el cual el  $\text{CO}_2$  puede estar más fuertemente atraído y, por tanto, más favorecido en la difusión a través de los canales polares del PC, TMCBPC y TMBPPC, en contraposición a lo que sucederá en el polietileno, donde dichos canales no presentan polaridad.

- Los valores de  $b$  obtenidos para el  $\text{CO}_2$  en LLDPE son mucho mayores que los correspondientes a este gas en las demás membranas. Ello sugiere que la desorción en el LLDPE es más baja que en los otros. Respecto a los demás gases no tenemos datos comparativos.

- Destacamos que la relación  $D_H / D_D$  es menor que la unidad, en concordancia con los resultados obtenidos anteriormente por otros investigadores, que indican que dicho cociente está dentro del rango [0,04-0,6].

- Las energías de activación asociadas con el modo de difusión de Henry son mayores que las asociadas con el modo de Langmuir.

- Los valores de la energía de activación,  $E_p$ , asociada a la permeación de los tres gases, para los distintos valores de la presión aplicada en la cámara alta, se encuentran en la relación  $E_p(\text{N}_2) > E_p(\text{O}_2) > E_p(\text{CO}_2)$ , independientemente de la presión,  $p_a$ , aplicada. Por otro lado, hemos de resaltar, que para cada gas  $E_p$  se incrementa con el aumento de la presión aplicada en la cámara alta.

- Las energías de activación, asociadas al coeficiente de difusión aparente para los diferentes gases, se incrementan con la presión en la cámara alta. Además, podemos constatar que, para casi todas las presiones de la cámara alta,  $E_D(\text{CO}_2) > E_D(\text{O}_2) > E_D(\text{N}_2)$ .

## 5.3 Permselectividad.

### 5.3.1 Dependencia de la selectividad con la temperatura y la presión.

- Las permselectividades  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  para los filmes LLDPE 7, LLDPE 12 y LLDPE 13 templados durante dos horas, experimentan un fuerte descenso con el incremento de la temperatura desde 25° C hasta 50° C. Este descenso es bastante menos pronunciado entre 50° C y 80° C.

- Como era de esperar la permselectividad  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  es bastante mayor que  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ .

- Las tres membranas estudiadas tienen una  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  muy similar. Por el contrario la  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  del LLDPE 7 es considerablemente mayor que la de los otros filmes, siendo esta diferencia más abultada a temperaturas bajas.

- Para los filmes LLDPE 7 y LLDPE 12, templados durante dos horas, se observa claramente que  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2) > \beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ , lo mismo sucede con el LLDPE 13 templado, aunque en este caso la diferencia entre  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  es menor. Las  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  de los filmes LLDPE 7 y LLDPE 12 templados son muy parecidas, las del LLDPE 13 son algo mayores con los filmes templados, pero menores con el film sin templar.

- Se observa un ligero aumento de  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  con las primeras horas de templado, por el contrario, no se detecta tal fenómeno en  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ .

- Las permselectividades  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ ,  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$ , del film LLDPE 13, no experimentan cambios significativos al variar el rango de presiones entre 150 Torr y 1000 Torr. Por el contrario  $\beta(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  y  $\beta(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  experimentan un ligero descenso con el incremento de la presión a casi todas las temperaturas a las que se ha trabajado.

- Los coeficientes de permeabilidad aparentes del  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  a través de filmes semicristalinos de LLDPE, son significativamente mayores que los correspondientes a las membranas preparadas a partir de polisulfonas y policarbonatos. Aunque las membranas vítreas preparadas a partir del poli (óxido de 3,4-dimetilsulfofenileno), (PPO), son

más permeables al CO<sub>2</sub> y al N<sub>2</sub> que los filmes de LLDPE, la permselectividad  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  es muy semejante en ambos casos. En general, el valor de este coeficiente  $\alpha$ , en los filmes elastoméricos de LLDPE, es muy parecido al de las membranas vítreas.

- Podemos concluir, en general, que el transporte de gas a través de membranas elastoméricas semicristalinas de LLDPE es semejante al que aparece en las membranas en estado vítreo. La fuerte dependencia de las características difusivas de los gases con la presión, en la región de bajas presiones puede ser interpretado de acuerdo con la teoría del modo dual de sorción. La diferencia fundamental entre los filmes de LLDPE usados en este trabajo y las membranas vítreas antes mencionadas, está en el parámetro  $b$ , cuyo valor para el CO<sub>2</sub> es alrededor de un orden de magnitud mayor que las encontradas en las otras membranas.

## ***Difusión en membranas formadas por una pila de láminas tipo ABABA...***

En el segundo punto del capítulo 3 (Modelo lamelar), hemos calculado el tiempo de retardo para una membrana formada por una pila de láminas tipo ABABA... y lo hemos aplicado al caso particular de que A y B sean láminas iguales. Aquí repetiremos el mismo cálculo ofreciendo más detalle sobre los distintos pasos dados con este fin.

Siguiendo el trabajo de Ash, Barrer y Petropoulos [As63], vamos a hacer un estudio teórico de la difusión a través de una membrana laminada en capas sucesivas de dos tipos diferentes, A y B. La figura 3.2.1 muestra un esquema de esta membrana.

La membrana está limitada por los planos  $x = 0$  y  $x = l$ , la difusión se produce en el sentido de incremento de  $x$ , y se supone que los coeficientes de difusión,  $D_A$  y  $D_B$ , no dependen de la concentración. Suponemos también, que la disolución entre las fases sigue la ley de Henry,  $c_A = S_A c_g$  y  $c_B = S_B c_g$ , y por tanto:  $c_A = (S_A / S_B) c_B = k c_B$ .

Supondremos que inicialmente la membrana se encuentra libre de gas, tal como se desprende de la técnica experimental empleada. El sistema se mantiene en condiciones isotermas durante toda la experiencia. Posteriormente, aplicamos sobre la membrana una concentración de gas,  $c_g^0$  en  $x = 0$ , y mantenemos prácticamente nula la concentración en el compartimento situado en contacto con la cara  $x = l$  de la membrana. Las concentraciones  $c$ , los flujos  $q$ , los espesores de las capas  $a$  y  $b$ , y la numeración de las mismas se muestra en la figura 3.2.1. Las concentraciones en las interfases,  $c_r(t)$ , dependen del tiempo en el estado transitorio, y son constantes ( $c_r$ ) en el estacionario. Lo mismo ocurre con las concentraciones en el interior de cada una de las fases:  $c_{Ar}(x,t)$ ,  $c_{Br}(x,t)$  en el transitorio, y  $c_{Ar}(x)$ ,  $c_{Br}(x)$  en el estacionario. Los flujos  $q_r$ , en el transitorio dependen del tiempo, y en el estacionario valen todos lo mismo,  $q_s$ .

## ***0BDifusión en membranas formadas por una pila de láminas tipo ABABA...***

---

Las fracciones de volumen  $v_A$  y  $v_B$  de las fases A y B respectivamente, son:

$$\begin{aligned}v_A &= a/(a+b) = na/l \\v_B &= b/(a+b) = nb/l\end{aligned}\tag{1.1}$$

Nuestro interés se centra en el cálculo del tiempo de retardo, para calcularlo utilizaremos la notación de la figura 3.2.1. El método de cálculo utilizado es una extensión de un procedimiento introducido por Frisch en 1957 [As65]. Partiendo de las ecuaciones de conservación de la masa para cada capa, podemos escribir  $n$  ecuaciones para los flujos en las interfases:

$$q_{4r-2} = q_{4r-1}\tag{1.2}$$

donde  $r = 1, 2, \dots, n$ .

$N$  pares de ecuaciones gobiernan el transporte de gas a través de la membrana laminada:

$$\frac{\partial c_{Ar}}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_{Ar}}{\partial x^2} \quad ; \quad \frac{\partial c_{Br}}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 c_{Br}}{\partial x^2}\tag{1.3}$$

donde  $r = 1, 2, \dots, n$ . Donde con excepción de  $c_1$  y  $c_{4n}$  ( $=0$ ), todas las concentraciones dependen del tiempo en el estado transitorio. Asumimos que el coeficiente de distribución,  $k$ , es el mismo para ambos estados de flujo. Cambiando el sistema de coordenadas a:

$$X + (r - 1)(a + b) = x\tag{1.4}$$

$$X' + (r - 1)(a + b) + a = x\tag{1.5}$$

integrando cada una de las  $2n$  ecuaciones dos veces respecto a  $X$ , sumándolas, y arreglándolas obtenemos:



$$\begin{aligned} \frac{1}{D_A} \sum_{r=1}^n \int_0^a \int_X \frac{\partial c_{Ar}}{\partial t} dX dX + \frac{k}{D_B} \sum_{r=1}^n \int_0^b \int_X \frac{\partial c_{Br}}{\partial t} dX' dX' \\ = -\frac{a}{D_A} \sum_{r=1}^n q_{4r-1} - \frac{kb}{D_B} \sum_{r=1}^n q_{4r} + c_1 \end{aligned} \quad I.6$$

Posteriormente, excluimos la primera de las  $2n$  ecuaciones 3.2.6 e integramos cada una de las  $(2n-1)$  restantes, una vez respecto a  $X$  para obtener:

- (i) una expresión para  $q_{4r-1}$  en términos de  $q_{4n}$ , el flujo en la superficie de salida:

$$q_{4r-1} = q_{4n} + \sum_{m=r+1}^n \int_0^a \frac{\partial c_{Am}}{\partial t} dX + \sum_{m=r}^n \int_0^b \frac{\partial c_{Bm}}{\partial t} dX' \quad I.7$$

- (ii) y la relación:

$$\sum_{r=1}^n q_{4r} = \sum_{r=1}^n q_{4r-1} - \sum_{r=1}^n \int_0^b \frac{\partial c_{Br}}{\partial t} dX' \quad I.8$$

Así, de las ecuaciones 1.6, 1.7 e 1.8 obtenemos la siguiente expresión para  $q_{4n}$ :

**0BDifusión en membranas formadas por una pila de láminas tipo ABABA...**

---

$$\begin{aligned}
 q_{4n} = c_1 & \left\{ n \left( \frac{a}{D_A} + \frac{kb}{D_B} \right) \right\}^{-1} - \left\{ n \left( \frac{a}{D_A} + \frac{kb}{D_B} \right) \right\}^{-1} \\
 & \left( \frac{1}{D_A} \sum_{r=1}^n \int_0^a \int_X^a \frac{\partial c_{Ar}}{\partial t} dXdX + \frac{k}{D_B} \sum_{r=1}^n \int_0^b \int_X^b \frac{\partial c_{Br}}{\partial t} dX' dX' \right) \\
 - \frac{1}{n} \sum_{r=1}^n & \left( \sum_{m=r+1}^n \int_0^a \frac{\partial c_{Am}}{\partial t} dX + \sum_{m=r}^n \int_0^b \frac{\partial c_{Bm}}{\partial t} dX' \right) \\
 & + \frac{kb}{D_B} \left\{ n \left( \frac{a}{D_A} + \frac{kb}{D_B} \right) \right\}^{-1} \sum_{r=1}^n \int_0^b \frac{\partial c_{Br}}{\partial t} dX' \quad I.9
 \end{aligned}$$

Conociendo este flujo y teniendo en cuenta las condiciones de contorno:

$$c(0,t) = c_1 ; c_{Ar}(x,0) = 0 ; c_{Br}(x,0) = 0 \quad r = 1, 2, \dots, n$$

podemos integrarlo respecto del tiempo y conocer la cantidad de gas que ha atravesado la membrana en función del tiempo,  $Q(t)$ :

$$\begin{aligned}
 Q_t = \int_0^t q_{4n} dt = c_1 t & \left\{ n \left( \frac{a}{D_A} + \frac{kb}{D_B} \right) \right\}^{-1} - \left\{ n \left( \frac{a}{D_A} + \frac{kb}{D_B} \right) \right\}^{-1} \\
 & \left( \frac{1}{D_A} \sum_{r=1}^n \int_0^a \int_X^a c_{Ar}(X,t) dXdX + \frac{k}{D_B} \sum_{r=1}^n \int_0^b \int_X^b c_{Br}(X',t) dX' dX' \right) \\
 - \frac{1}{n} \sum_{r=1}^n & \left( \sum_{m=r+1}^n \int_0^a c_{Am}(X,t) dX + \sum_{m=r}^n \int_0^b c_{Bm}(X',t) dX' \right) + \frac{kb}{D_B} \left\{ n \left( \frac{a}{D_A} + \frac{kb}{D_B} \right) \right\}^{-1} \sum_{r=1}^n \int_0^b c_{Br}(X',t) dX' \quad I.10
 \end{aligned}$$

Esta función  $Q(t)$ , para valores muy grandes de  $t$  ( $t \rightarrow \infty$ ), toma la forma  $Q_a = q_s (t - \theta)$ , donde  $\theta$  es el tiempo de retardo.

Así, este tiempo de retardo vale:

$$\theta = \frac{1}{c_1} \left[ \frac{1}{D_A} \sum_{r=1}^n \int_0^a X c_{Ar}(X) dX + \frac{k}{D_B} \int_0^b X' c_{Br}(X') dX' + \left( \frac{a}{D_A} + \frac{kb}{D_B} \right) \sum_{r=1}^n \left\{ \sum_{m=r+1}^n \int_0^a c_{Am}(X) dX \right\} - \frac{kb}{D_B} \sum_{r=1}^n \int_0^b c_{Br}(X') dX' \right] \quad I.11$$

donde:

$$c_{Ar}(X) = c_1 \left\{ \left[ 1 - \frac{(r-1)}{n} \right] - \frac{D_B X}{n(aD_B + kbD_A)} \right\}$$

$$c_{Br}(X') = c_1 \left\{ \frac{bD_A}{n(aD_B + kbD_A)} \left( 1 - \frac{X'}{b} \right) + \frac{1}{k} \left( 1 - \frac{r}{n} \right) \right\} \quad I.12$$

Resolviendo las integrales de la ecuación I.11 se obtiene la expresión para el tiempo de retardo:

$$\theta = \frac{aD_B + kbD_A}{6D_A D_B} \left( a + \frac{b}{k} \right) (n^2 - 1) + \frac{a^3 D_B^2 + kb^3 D_A^2 + 3abD_A D_B (ka + b)}{6D_A D_B (aD_B + kbD_A)} \quad I.13$$

que puede ser escrita como  $((a + b) n = l)$ :

$$\theta = \frac{v_A D_B + kv_B D_A}{6D_A D_B} \left( v_A + \frac{v_B}{k} \right) l^2 \left( 1 - \frac{1}{n^2} \right) + \frac{l^2}{n^2} \frac{v_A^3 D_B^2 + kv_B^3 D_A^2 + 3v_A v_B D_A D_B (kv_A + v_B)}{6D_A D_B (v_A D_B + kv_B D_A)} \quad I.14$$

Suponiendo que los dos materiales que forman la membrana tienen el mismo coeficiente de difusión ( $D_A = D_B = D$ ), la ecuación I.13 puede simplificarse a la expresión:

$$\theta = \frac{a+kb}{6D} \left( a + \frac{b}{k} \right) (n^2 - 1) + \frac{a^3 + kb^3 + 3ab(ka+b)}{6D(a+kb)} \quad I.15$$

Si además suponemos que los coeficientes de solubilidad de las dos capas son iguales ( $k = 1$ ), la ecuación I.15 se simplifica a la misma ecuación que nos permite calcular el tiempo de retardo de una membrana continua de espesor  $l = n(a+b)$ :

$$\theta = \frac{l^2}{6D} = n^2 \frac{(a+b)^2}{6D} = n^2 \theta_1 \quad I.16$$

Siendo  $\theta_1$  el tiempo de retardo para una membrana de espesor  $a+b$ .

Obsérvese que las ecuaciones I.13 a I.16 son las mismas que las ecuaciones 3.2.7 a 3.2.10.

## ***Difusión en membranas formadas por una pila de láminas tipo ABCDE...***

De igual forma que en el anexo anterior, vamos a repetir aquí un cálculo llevado a cabo en el segundo punto del capítulo 3 (Modelo lamelar), pero dando más detalle sobre los distintos pasos seguidos. Esta vez hemos calculado el tiempo de retardo para una membrana formada por una pila de láminas tipo ABCDE... [As65] y lo hemos aplicado al caso particular de que todas las láminas sean iguales.

Consideraremos la difusión en un medio de dimensión  $\nu$ , correspondiente, en el caso  $\nu = 1$  a una lámina plana de sección unidad,  $\nu = 2$  a un cilindro hueco de longitud unidad, y  $\nu = 3$  a una corteza esférica. El medio se compone de  $n$  capas, cada capa formada por un material diferente. La difusión se produce en el sentido del incremento de  $r$  y el coeficiente de difusión  $D_i$  del difusivo en la capa  $i$ , donde  $i = 1, 2, \dots, n$ , se asume que es independiente de la concentración, tiempo o posición. La disolución del gas en cada fase sigue la ley de Henry,  $c_i = S_i' c_g$  y, por tanto, la distribución de gas en el límite entre dos fases está gobernada por dicha ley. Por ejemplo, con la notación de la figura II.1:

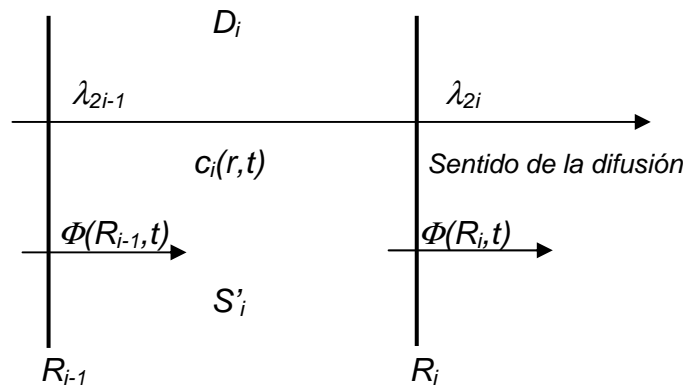
$$\lambda_{2i} = (S_i' / S_{i+1}') \lambda_{2i+1} = k_i \lambda_{2i+1} \quad \text{II.1}$$

Se mantiene una concentración de gas constante  $c_g^0$  en  $r = R_0$ , y concentración 0 en  $r = R_n$ . Las concentraciones entre las interfases  $\lambda$  se numeran consecutivamente como muestra la figura II.1. La concentración  $\lambda$  y el flujo  $\Phi$  entre dos capas será dependiente del tiempo en el estado transitorio ( $\lambda(t)$ ,  $\Phi(t)$ ), pero independiente de éste en el estado estacionario ( $\lim_{t \rightarrow \infty} \lambda(t) = \lambda$ ,  $\lim_{t \rightarrow \infty} \Phi(t) = \Phi$ ). De la misma forma,  $c_i(r, t)$  es la concentración dentro de la lámina  $i$ , dependiente del tiempo en el estado

**0BDifusión en membranas formadas por una pila de láminas tipo ABCDE...**

---

transitorio, e independiente de éste en el estado estacionario ( $\lim_{t \rightarrow \infty} c_i(r,t) = c_i(r)$ ).



**Figura II.1** Esquema de la lámina *i*.

En el estado estacionario,  $c_i(r)$  es la solución a ecuación:

$$0 = \frac{1}{r^{\nu-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{\nu-1} D_i \frac{\partial c_i(r)}{\partial r} \right) \quad II.2$$

El flujo a través de la capa *i* en el estado estacionario es:

$$\Phi_s = -\omega_\nu r^{\nu-1} D_i \frac{\partial c_i(r)}{\partial r} \quad II.3$$

donde  $\omega_\nu r^{\nu-1}$  es el área de la superficie, con  $\omega_1 = 1$ ,  $\omega_2 = 2\pi$  y  $\omega_3 = 4\pi$ . Integrando la ecuación II.4 respecto a  $r$  desde  $R_{i-1}$  hasta  $R_i$ , se obtiene:

$$\Phi_S \frac{1}{\omega_v} I_v(R_{i-1}, R_i) = D_i (\lambda_{2i-1} - \lambda_{2i})$$

donde:  $I_v(x, y) \equiv \int_x^y \frac{dr}{r^{\nu-1}}$ .

Esta ecuación puede escribirse como:

$$\Phi_S \frac{1}{\omega_v} H_i = (\lambda_{2i-1} - \lambda_{2i}) \prod_{j=0}^{i-1} k_j \quad \text{II.4}$$

donde:

$$H_i \equiv \frac{I_v(R_{i-1}, R_i)}{D_i} \prod_{j=0}^{i-1} k_j$$

y donde se define  $k_0 \equiv 1$ . Teniendo en cuenta que  $\lambda_{2i} = k_i \lambda_{2i+1}$ , sumando para todos los valores de  $i$ , y cancelando ciertos términos, escribimos la ecuación II.4 como:

$$\Phi_S = \frac{\omega_v \lambda_1}{\sum_{i=1}^n \{H_i\}} \quad \text{II.5}$$

Ahora, de la ecuación II.4:

$$\lambda_{2i-1} = \frac{\left[ \frac{1}{\omega_v} \Phi_S \sum_{i=i}^n \{H_i\} \right]}{\prod_{j=0}^{i-1} k_j} = \frac{\left[ \lambda_1 \sum_{i=i}^n \{H_i\} \right]}{\left( \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right) \sum_{i=i}^n \{H_i\}} \quad II.6$$

También:

$$\lambda_{2i} = \lambda_{2i-1} - \frac{I_v(R_{i-1}, R_i)}{D_i} \frac{1}{\omega_v} \Phi_S = \frac{\lambda_1 \left[ \sum_{i=i}^n \{H_i\} - H_i \right]}{\left( \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right) \sum_{i=i}^n \{H_i\}} \quad II.7$$

Así se puede evaluar la concentración en el estado estacionario entre cualquier par de láminas. Integrando la ecuación II.4 desde  $r$  hasta  $R_{i-1}$  y ordenando la expresión resultante, obtenemos:

$$c_i(r) = \lambda_{2i-1} + \frac{I_v(r, R_{i-1})}{D_i} \frac{1}{\omega_v} \Phi_S = \frac{\lambda_1 \left[ \sum_{i=i}^n \{H_i\} + \frac{I_v(r, R_{i-1})}{D_i} \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right]}{\left( \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right) \sum_{i=i}^n \{H_i\}} \quad II.8$$

En el estado transitorio, y con el fin de calcular el tiempo de retardo, podemos escribir la ecuación diferencial del flujo a través de la capa  $i$  como:

$$\frac{\partial c_i(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^{\nu-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{\nu-1} D_i \frac{\partial c_i(r, t)}{\partial r} \right) \quad II.9$$



Considerando la capa  $i$ , multiplicamos la ecuación II.9 por  $\omega_v r^{\nu-1}$  e, integrando respecto a  $r$  desde  $r$  hasta  $R_i$ , se obtiene:

$$\omega_v \int_r^{R_i} r^{\nu-1} \frac{\partial c_i(r,t)}{\partial r} dr = -\Phi(R_i,t) - \varpi_v r^{\nu-1} D_i \frac{\partial c_i(r,t)}{\partial r} \quad II.10$$

dónde:

$$\Phi(R_i,t) \equiv \left| -\varpi_v r^{\nu-1} D_i \frac{\partial c_i(r,t)}{\partial r} \right|_{r=R_i}$$

Ordenando la ecuación II.10, e integrando otra vez respecto de  $r$  desde  $R_{i-1}$  hasta  $R_i$ , se obtiene:

$$\frac{\omega_v}{D_i} \int_{R_{i-1}}^{R_i} \frac{1}{r^{\nu-1}} \int_r^{R_i} r^{\nu-1} \frac{\partial c_i(r,t)}{\partial r} dr dr = -\frac{\Phi(R_i,t) I_\nu(R_{i-1}, R_i)}{D_i} + \varpi_v (\lambda_{2i-1} - \lambda_{2i}) \quad II.11$$

Multiplicamos ahora esta ecuación por  $\prod_{j=1}^{i-1} k_j$ , y sumando para todos los valores de  $i$ , desde 1 a  $n$ , obtenemos:

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\omega_v}{D_i} \left( \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right) \int_{R_{i-1}}^{R_i} \frac{1}{r^{\nu-1}} \int_r^{R_i} r^{\nu-1} \frac{\partial c_i(r,t)}{\partial r} dr dr \right\} = -\sum_{i=1}^n \{ \Phi(R_i,t) H_i \} + \omega_v \lambda_1 \quad II.12$$

Ahora, de la ecuación II.9, integrando con respecto a  $r$  desde  $R_{i-1}$  hasta  $R_i$ , obtenemos:

$$\omega_v \int_r^{R_i} r^{\nu-1} \frac{\partial c_i(r,t)}{\partial r} dr = -\Phi(R_i,t) + \Phi(R_{i-1},t)$$

dónde, sumando desde  $i+1$  hasta  $n$  se obtiene una expresión para  $\Phi(R_i,t)$  en términos de  $\Phi(R_n,t)$ :

$$\Phi(R_i,t) = \Phi(R_n,t) + \sum_{\beta=i+1}^n \left[ \omega_v \int_{R_{\beta-1}}^{R_\beta} r^{\nu-1} \frac{\partial c_\beta(r,t)}{\partial r} dr \right] \quad II.13$$

así, sustituyendo esta expresión por  $\Phi(R_i,t)$  en el lado derecho de la ecuación II.5 y ordenando, se obtiene la siguiente expresión para el flujo a través de la superficie de salida,  $\Phi(R_n,t)$ :

$$\Phi(R_n,t) = \left[ \sum_{i=1}^n \{H_i\} \right]^{-1} \left[ \omega_v \lambda_1 - \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\omega_v}{D_i} \left( \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right) \int_{R_{i-1}}^{R_i} \frac{1}{r^{\nu-1}} \int_r^{R_i} r^{\nu-1} \frac{\partial c_i(r,t)}{\partial r} dr dr \right\} - \sum_{i=1}^n \left\{ H_i \sum_{\beta=i+1}^n \omega_v \int_{R_{\beta-1}}^{R_\beta} r^{\nu-1} \frac{\partial c_\beta(r,t)}{\partial r} dr \right\} \right] \quad II.14$$

La cantidad de gas que ha atravesado la superficie de salida  $R_n$  en un tiempo  $t$  es  $Q_t = \int_0^t \Phi(R_n,t) dt$ . Para grandes valores de  $t$ ,  $Q_t \rightarrow Q_a = \Phi_s(t-\theta)$ , dónde  $Q_a$  es el valor asintótico de  $Q_t$ ,  $\theta$  es el tiempo de retardo, y  $\Phi_s$  viene dado por la ecuación II.5. De este modo se obtiene, para el tiempo de retardo, la ecuación:

$$\theta = \frac{1}{\lambda_1} \left[ \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{1}{D_i} \left( \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right) \int_{R_{i-1}}^{R_i} \frac{1}{r^{\nu-1}} \int_r^{R_i} r^{\nu-1} c_i(r) dr dr \right\} + \sum_{i=1}^n \left\{ H_i \sum_{\beta=i+1}^n \int_{R_{\beta-1}}^{R_\beta} r^{\nu-1} c_\beta(r) dr \right\} \right] \quad II.15$$

Ahora sustituimos  $c_i(r)$  y  $c_\beta(r)$  utilizando la ecuación II.8, y, resolviendo las integrales resultantes, se obtiene una expresión general para el tiempo de retardo:

$$\theta = \left[ \nu \sum_{i=1}^n \{H_i\} \right]^{-1} \left[ \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{1}{D_i} \left[ R_i^\nu I_\nu(R_{i-1}, R_i) - \frac{1}{2} (R_i^2 - R_{i-1}^2) \right] \sum_{i=1}^n [H_i] - \frac{1}{D_i^2} \left( \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right) \left[ R_i^\nu (I_\nu(R_{i-1}, R_i))^2 - R_i^2 I_\nu(R_{i-1}, R_i) + \int_{R_{i-1}}^{R_i} \frac{1}{r^{\nu-3}} \right] \right\} + \sum_{i=1}^n \left\{ H_i \sum_{\beta=i+1}^n \left[ \frac{R_\beta^\nu - R_{\beta-1}^\nu}{\prod_{j=0}^{\beta-1} k_j} \sum_{\beta=\beta}^n [H_\beta] - \frac{1}{D_\beta} \left[ R_\beta^\nu I_\nu(R_{\beta-1}, R_\beta) - \frac{1}{2} (R_\beta^2 - R_{\beta-1}^2) \right] \right] \right\} \right] \quad II.16$$

En el caso de que la difusión se lleve a cabo en láminas planas paralelas, como es nuestro caso, ésta se produce en una sola dimensión. En esta situación  $\nu = 1$ , y la ecuación II.16 se transforma en:

$$\theta = \left[ \sum_{i=1}^n \left( \frac{l_i}{D_i} \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right) \right]^{-1} \left[ \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{l_i^2}{2D_i} \sum_{i=1}^n \left( \frac{l_i}{D_i} \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right) - \frac{l_i^3}{3D_i^2} \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right\} + \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^n \left\{ \left( \frac{l_i}{D_i} \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right) \sum_{\beta=i+1}^n \left\{ \frac{l_\beta}{\prod_{j=0}^{\beta-1} k_j} \sum_{\beta=\beta}^n \left( \frac{l_\beta}{D_\beta} \prod_{j=0}^{i-1} k_j \right) - \frac{l_\beta^2}{2D_\beta} \right\} \right\} \right] \quad 3.2.11$$

donde, como habíamos comentado antes,  $D_i$  es el coeficiente de difusión de las partículas que se difunden en la fase  $i$ -ésima (siendo  $i = 1, 2, \dots, n$ ), supuesto independiente de la concentración, tiempo y posición;  $k_i$  es el coeficiente de distribución entre las fases  $i$  y  $i+1$ , y  $l_i$  es el espesor de cada lámina.

Particularizando para  $n = 1, 2, 3$  y  $4$  láminas, suponiendo  $k_i = 1$ , y  $D_i$  y  $l_i$  idénticas en todas las láminas, se deduce para el tiempo de retardo, que:

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_1 & n &= 1 \\ \theta &= 4 \theta_1 & n &= 2 \\ \theta &= 7 \theta_1 + f_3(l_i, D_i, k_i) & n &= 3 \\ \theta &= 10 \theta_1 + f_4(l_i, D_i, k_i) & n &= 4 \end{aligned}$$

donde  $f_3(l_i, D_i, k_i) = 2 \theta_1$  y  $f_4(l_i, D_i, k_i) = 6 \theta_1$ , cuando nos encontramos en el caso ideal [Ga98].

Como podemos comprobar, el tiempo de retardo, así calculado es proporcional al cuadrado del número de láminas que forman la membrana.

## ***Informatización de la medida de las presiones***

Las medidas de presión se llevaron a cabo con un sistema Leybold, descrito en el punto 2.2.2 del capítulo 2. La comunicación entre el Leybold Inficon CM3 y un ordenador personal se realiza a través de un interfaz RS232 serie. La velocidad de comunicación es de 2400 baudios. Se utiliza un bit como bit de comienzo y otro como bit de paro. Los datos son de ocho bits, y no se utiliza paridad. Los datos se envían con el siguiente formato: 1 carácter STX, 2 bits indicando el número de caracteres de datos, n caracteres de datos (n viene indicado en los dos caracteres anteriores), 1 carácter CHECKSUM utilizado para comprobar si la transmisión ha sido correcta [Le93].

Se utilizó el siguiente programa, escrito e interpretado en BASIC, para leer los datos del sensor y guardarlos en un archivo ASCII:

```
10 STX$ = CHR$(2): NAK$ = CHR$(21): ACK$ = CHR$(6): ON ERROR GOTO 5000
11 CLS: FOR I = 1 TO 1000: NEXT: PRINT "Conecta el CM3 y pulsa una tecla": FOR I =
1 TO 1000: NEXT
12 A$ = INKEY$: IF A$ = "" GOTO 11
15 OUT &H302, 31
20 OPEN "COM1:2400,N,8,1,CS,CD" FOR RANDOM AS #1
30 CLS
35 PRINT "1.-TOMAR MEDIDAS": PRINT "2.-CONFIGURAR EL SISTEMA": PRINT "3.-
FIN": PRINT
40 INPUT "OPCION? ", A
50 IF A = 3 GOTO 1000
55 IF A <> 2 GOTO 90
60 PRINT: INPUT "INTRUDUZCA INSTRUCCION: "; C$
70 GOSUB 1170
80 PRINT R$: PRINT : GOTO 35
```

## ***0BInformatización de la medida de las presiones***

---

```
90 CLS: INPUT "NOMBRE DEL ARCHIVO DE DATOS? ", D$: D$ =  
"C:\ANDREU\DATOS\" + D$  
100 INPUT "INTERVALO DE MEDIDA (En segundos) ? ", INTER  
    INPUT "TIEMPO TOTAL DE MEDIDA (En minutos) ? ", TIEMP  
    INPUT "FONDO DE ESCALA DE PRESIONES (En torr. Max 100)? ", FE  
    PRINT : PRINT "P.- Para el programa.": PRINT  
    TT = TIEMP  
    SCREEN 12  
    LINE (0, 0)-(640, 480), 14, BF  
    LINE (20, 50)-(620, 450), 15, BF  
    LINE (20, 50)-(620, 450), 0, B  
    LOCATE 1, 1: PRINT "ARCHIVO: "; D$  
    FOR QWE = 50 TO 450 STEP 100: LINE (15, QWE)-(20, QWE), 1: NEXT  
    FOR QWE = 20 TO 620 STEP 60: LINE (QWE, 450)-(QWE, 455), 1: NEXT  
    LOCATE 30, 4: PRINT "0";  
    LOCATE 30, 72: PRINT TT; "Min";  
    LOCATE 29, 1: PRINT "0";  
    LOCATE 4, 1: PRINT FE; "Torr";  
  
101 OPEN D$ + ".DAT" FOR OUTPUT AS #2  
102 REM OPEN D$ + ".VA2" FOR OUTPUT AS #3  
103 TIEMP = TIEMP * 60 + TIMER: P = 0: P2 = 0: TIE = TIMER  
105 IF TIMER > TIEMP GOTO 1000  
107 A$ = INKEY$: IF A$ = "P" OR A$ = "p" GOTO 1000  
108 IF TIMER < P GOTO 107  
110 P = INTER + TIMER: P2 = P2 + 1  
200 C$ = "S00": GOSUB 1170: PRINT #2, R$  
    R1$ = MID$(R$, 1, 1): R1 = ASC(R1$) - 48  
    R1$ = MID$(R$, 3, 1): R1 = R1 + (ASC(R1$) - 48) / 10  
    R1$ = MID$(R$, 4, 1): R1 = R1 + (ASC(R1$) - 48) / 100  
    R1$ = MID$(R$, 5, 1): R1 = R1 + (ASC(R1$) - 48) / 1000  
    R2$ = MID$(R$, 7, 1)
```

```
R1$ = MID$(R$, 8, 1): R2 = (ASC(R1$) - 48) * 10
R1$ = MID$(R$, 9, 1): R2 = R2 + ASC(R1$) - 48
IF R2$ = "-" THEN R1 = R1 / 10 ^ R2 ELSE R1 = R1 * 10 ^ R2
```

```
Y = 450 - R1 / FE * 400
X = 20 + P2 * INTER / TT / 60 * 600
PSET (X, Y), 0: PSET (X + 1, Y), 0: PSET (X, Y - 1), 0: PSET (X + 1, Y - 1), 0
```

```
210 LOCATE 2, 1: PRINT P2, INT(TIMER - TIE), R$
220 REM C$ = "S01": GOSUB 1170: PRINT #3, R$
230 REM PRINT R$
300 GOTO 105
```

```
900 GOTO 30
1000 PRINT "Pulsa una tecla"
    FOR I = 1 TO 5: BEEP: NEXT
1010 A$ = INKEY$: IF A$ <> "" THEN SYSTEM ELSE 1010
```

```
1170 SIZE$ = CHR$(LEN(C$))
1200 CHECKSUM = 0
1210 FOR X = 1 TO ASC(SIZE$)
1220 CHECKSUM = CHECKSUM + ASC(MID$(C$, X, 1))
1230 NEXT
1240 CHECKSUM$ = CHR$(CHECKSUM AND 255)
1270 PRINT #1, STX$ + SIZE$ + C$ + CHECKSUM$;
1300 GOSUB 1540: IF I$ <> STX$ THEN 1270
1340 GOSUB 1540: SIZE = ASC(I$)
1380 CHECKSUM = 0
1390 R$ = ""
1400 FOR I = 1 TO SIZE
1410 GOSUB 1540
```

```
1420 CHECKSUM = CHECKSUM + ASC(I$)
1425 IF I$ = "." THEN I$ = ","
1430 IF I > 1 THEN R$ = R$ + I$
1440 NEXT
1470 GOSUB 1540: N = ASC(I$)
1490 IF N <> (CHECKSUM AND 255) THEN PRINT "ERROR EN EL CHECKSUM DE
LA RESPUESTA"
1520 RETURN

1540 'LEE CARACTE DEL INSTRUMENTO Y LO PONE EN I$
1550 ON TIMER(3) GOSUB 1620
1560 TIMER ON
1570 IF LOC(1) < 1 THEN 1570 ELSE TIMER OFF
1580 I$ = INPUT$(1, #1): RETURN

1620 TIMER OFF
1630 PRINT "RECIVE TIMEOUT"
1640 RETURN

5000 IF ERR = 24 THEN PRINT "NO ESTA CONECTADO EL CM3": FOR Q = 1 TO
17000: NEXT: RESUME 11
5010 RESUME
```

Al iniciarse el programa, éste da tres opciones:

- 1.-TOMAR MEDIDAS
- 2.-CONFIGURAR EL SISTEMA
- 3.-FIN

La opción 3 termina la ejecución del programa. La opción 2 permite enviar códigos de control al sistema sensor de presión para configurarlo,



así, por ejemplo, permite definir las unidades de medida. La opción 1 da paso una serie de preguntas:

¿NOMBRE DEL ARCHIVO DE DATOS?

¿INTERVALO DE MEDIDA (En segundos)?

¿TIEMPO TOTAL DE MEDIDA (En minutos)?

¿FONDO DE ESCALA DE PRESIONES (En torr. Max 100)?

La respuesta a la primera pregunta se utiliza para dar nombre al archivo donde quedan guardados los datos leídos. La respuesta a la segunda es el tiempo (en segundos) que transcurre entre una lectura de presión y la siguiente. La respuesta a la tercera pregunta es el tiempo (en minutos) durante el cual se están llevando a cabo lecturas de presión. La respuesta a la cuarta es la presión máxima (en Torr) que se representará en el eje de ordenadas de un gráfico descrito a continuación.

Una vez contestadas estas preguntas, la pantalla muestra un gráfico, actualizado a tiempo real, donde se representan, en el eje de ordenadas, la presión leída (en Torr), y en el eje de abcisas el tiempo de estas lecturas (en minutos).

El programa finaliza, creando un archivo ASCII con los datos leídos, una vez terminado el TIEMPO TOTAL DE MEDIDA, o pulsando la tecla *P* en el teclado del ordenador.

## REFERENCIAS

---

- [Ag93a] Aguilar Vega M., Paul D. A.  
J. Polym. Sci. Polym., part B: Phys. Ed., 31, 991 (1993).
- [Ag93b] Aguilar Vega M., Paul D. A.  
J. Polym. Sci. Polym., part B: Phys. Ed., 31, 1599 (1993).
- [Ai92] Aitken C. L., Koros W. J., Paul D.R.  
*Effect of structural symmetry on gas transport properties of polysulfones.*  
Am. Chem. Soc., 3424-3434 (1992).
- [As63] Ash R., Barrer R. M., Petropoulos J. H.  
*Diffusion in heterogeneous media: properties of laminated slab.*  
Brit. J. Appl. Phys. Vol. 14, 854-862 (1963).
- [As65] Ash R., Barrer R. M., Palmer D. G.  
*Diffusion in multiple laminates.*  
Brit. J. Appl. Phys. Vol. 16, 873-884 (1965).
- [Ba48] Barrer R. M., Skirrow G.  
J. Polym. Sci., 3, 549-564 (1948).
- [Ba51] Barrer R. M.  
*Diffusion in and through Solids.*  
Macmillan Cambridge University Press, London (1951).
- [Ba57] Barrer R. M.  
J. Phys. Chem., 61, 178-192 (1957).
- [Ba58] Barrer R. M., Barrie J. A., Slater J.  
*Sorption and diffusion in ethyl cellulose, Part III. Comparison between ethyl cellulose and rubber.*  
J. Polym. Sci., 27, 177 (1958).
- [Be90] Benabente R., Pereña J. M., Bello A., Pérez E., Aguilar C., Martínez M. C.  
J. Mater. Sci., 25, 4162 (1990).

- 
- [Bo63] Boyer R. F.  
Rubber Rev. 36, 1303 (1963).
- [Ca59] Carslaw H.S., Haeger L.  
*Conduction of Heat in Solids.*  
Oxford University Press, Oxford (1959).
- [Ch61] Chiang R., Flory P. J.  
*J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2857 (1961).
- [Cl87] Clas S. D., McFaddin D. C., Russel K. E.  
*J. Polym. Sci.: B Polym. Sci.*, 25, 1057 (1987).
- [Co93] Compañ V., Riande E., San Román J., Díaz Calleja R.  
*Permeability of oxygen through membranes of poly(cyclohexyl acrylate).*  
*Polymer*, 34, 18, 3843-3847 (1993).
- [Co95] Compañ V., Rives A., Díaz-Calleja R., Riande E.  
*Mechanical relaxations and diffusional characteristics of coextruded films prepared from copolymers of ethylene-1-octene.*  
*Polymer*, Vol 36, 323-330 (1995).
- [Co96a] Compañ V., Andrio A., López M. L., Riande E.  
*Effect of annealing on the permeation characteristics of gases of coextruded LLDPE films.*  
*Polymer*, 37, 26, 5831-5837 (1996).
- [Co96b] Compañ V., Diaz-Calleja R., Ribes A., Andrio A., López M. L., Riande E.  
*Mechanical relaxations and diffusive changes in linear low density polyethylene (LLDPE) films subject to induced stretching.*  
*J. Appl. Polim. Sci.*, Vol 60, 767-778 (1996).
- [Co97] Compañ V., Andrio A., López M. L., Riande E.  
*Effect of time of annealing on gas permeation through coextruded linear low-density polyethylene (LLDPE) films.*  
*Macromolecules*, 30, 3317-3322 (1997).

- 
- [Co98] Compañ V, López M. L., Andrio A., Riande E.  
*Effect of the pressure on permeability in annealed coextruded linear low-density polyethylene (LLDPE) films.*  
Submitid to Macromolecules (1998).
- [Cr75] Crank J.  
*The Mathematics of Diffusion.*  
2<sup>nd</sup> Edn.. Claredon, Oxford (1975).
- [Fl53] Flory P. J.  
Principies of Polymer Chemistry.  
Cornell Univ. Press, Ithaca (1953).
- [Fl86] Fleming G. K., Koros W. J.  
Macromolecules, 19, 2285 (1986).
- [Fr57] Frisch H. L.  
J. Phys. Chem., 61, 93 (1957).
- [Fu61] Fujita H.  
*Fortschr. Hochpolum Forsch.*, 3, 1 (1961).
- [Ga97a] García-Villaluenga J. P., Seoane B., Compañ V., Díaz-Calleja R.  
*Thermomechanical and diffusive studies in films prepared from copolymers of ethylene-1-octene subject to longitudinal and transversal induced stretching.*  
Polymer, Vol 38, 15, 3827-3836 (1997).
- [Ga97b] García-Villaluenga J.P.  
*Transporte gaseoso en membranas poliméricas densas de LLDPE.*  
Tesis doctoral, Dep. Física Apl. I, UCM (1997).
- [Ga98] García-Villaluenga J.P., Seoane B., Compañ V.  
J. of Appla. Polym. Sci. (en prensa) (1998).
- [Gl94] Glatz F. P. et al.  
Journal of Membrane Sci., 90, 151-159 (1994).

- 
- [Gr66] Graham T.  
Phil. Mag., 32, 401-420 (1866).
- [Ke93] Kesting R. E., Fritzsche A. K.  
*Polymeric gas separation membranes*  
John Wiley & Sons Inc., New York (1993).
- [Ko76] Koros W. J., Paul D. R., Roche A. A.  
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 14, 687 (1976).
- [Ko79] Koros W. J., Paul D. R., Huvard G. S.  
*Energetics of gas sorption in glassy polymers.*  
Polymer, 20, 956 (1979).
- [Ko91] Koros W. J., Walker D. R. B.  
Polym. J. (Japan), 23, 481 (1991).
- [Ko93] Koros W. J., Fleming G. K.  
Membrane, 83, 1 (1993).
- [Kr81] Kreituss A. Frisch H. L.  
J. Polym. Sci. Polym. Phys., 19, 889 (1981)
- [Le93] *Vacuum Gauges MANUAL CC3, CM3, IG3, PG3*, Ed. Leybold Inficon  
Inc.  
Two Technology Place, East Syracuse, NY 13057-9714 (1993).
- [Mc78] Mc Cram M. G.  
*Molecular basis of transitions and relaxations.*  
Ed. D. J. Meier, Gordon and Breech, New York, 167 (1978).
- [Mc92] McHattie J. S., Koros W. J., Paul D.R.  
*Gas transport properties of polysulphones: 3. Comparison of tetramethyl-  
substituted bisphenols.*  
Polymer, 33, 8 (1992).

- 
- [Me54] P. Meares.  
*The diffusion of gases through polyvinyl acetate.*  
J. Amer. Chem. Soc., 76, 3415 (1954).
- [Me57] P. Meares.  
*The diffusion of gases through polyvinyl acetate in relation to the second-order transition.*  
Trans. Farad. Soc., 53, 101 (1957).
- [Me58] P. Meares.  
*The solubilities of gases in polyvinyl acetate.*  
Trans. Farad. Soc., 54, 40 (1958).
- [Mi30] Michell J.K.  
Am. J. Med., 7, 36-67 (1830).
- [Mi31] Michell J.K.  
Royal Ins. J., 2, 101 y 307 (1831).
- [Mi59] Michaels A. S., Parker R. B. Jr.  
J. Polym. Sci., 41, 33 (1959).
- [Mi61] Michaels A. S., Bixler H. J.  
J. Polym. Sci., 50, 393, 413 (1961).
- [Mi63a] Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A.  
*Solution of gases in polyethylene terephthalate.*  
J. Appl. Phys., 34,1 (1963).
- [Mi63b] Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A.  
*Solution of gases in polyethylene terephthalate.*  
J. Appl. Phys., 34,13 (1963).
- [Mi61] Michaels A. S., Bixler H. J., Fain H. L.  
J. Appl. Phys., 35, 3165, (1964).
- [Mu92] Müller-Plathe F.  
Macromolecules, 24, 6475 (1991).
-

- 
- [Mi64] Michaels A. S., Bixler H. J., Fein H. L.  
J. Appl. Phys., 35, 3165 (1964).
- [Mu92] Mulder M.  
*Basic Principles of membrane Technology.*  
Kluwer Academic Publishers. Dordrecht (1992).
- [Mü93] Müller-Plate F., Rogers S. C., Van Gunstesen, W. F.  
J. Chem. Phys., 98, 9895 (1993).
- [Mu96] Mulder M.  
*Basic principles of membrane technology.*  
Ed. Kluwer Academic Publishers, London (1996).
- [My58] Myers A. W., Rogers C. E., Stanned V., Szwarc M.  
Tappi, vol 41, 716 (1958).
- [Na89] Nakagawa.  
*Membrane separation in chemical engineering.*  
AIChE Symposium series (1989).
- [Pa79] Pace, R.J., Datyner A. J.  
Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 17, 437, 1675 (1979).
- [Pa93] Pant P. V. K., Boyd R. H.  
Macromolecules, 26, 679 (1993).
- [Pe67] Petropoulos J. H.  
J. Chem. Phys., 47, 1491 (1967).
- [Pe70] Petropoulos J. H.  
J. Polym. Sci., Part A-2, 8, 1979 (1970).
- [Pe90] Petropoulos J. H.  
J. Membr. Sci., 57 (1990).

- 
- [Pe93] Petropoulos J. H.  
Pure & Appl. Chem., 65 (2), 219 (1993).
- [Ra67] Raff R. A. V.  
*Enciclopedia of polymer science and technology.*  
Eds. Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Menges G., Vol 6, Wiley,  
N.Y. (1967).
- [Ri97] Riande E., Compañ V.  
*Permeability and gas diffusion through membranes.*  
Current Trends in Polym. Sci., 2, 169-189 (1997).
- [Ro60] Rosen B.  
J. Polym. Sci., 47, 19 (1960).
- [Sh89] Shah V. M., Stern S. A., Ludovice P. J.  
Macromolecules, 22, 4660 (1989).
- [So90] Sonnenburg J., Gao J., Weiner J. H.  
Macromolecules, 23, 4653 (1990).
- [So92] Sok R. M., Berendsen H. J. C.  
Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 33, 641 (1992).
- [St70] Stelling F. C., Mandelkern L.  
Macromolecules, 3, 242 (1970).
- [St71] Stern S. A., Fang S. M., Jobbins R. M.  
J. Macromol. Sci. Phys., B5(1), 41 (1971).
- [St72] Stern S. A., Fang S. M., Frisch H. L.  
J. Polym. Sci., A-2, 10, 201, (1972).
- [St78] Stern S. A., DeMeringo A. H.  
*Solubility of carbon dioxide in cellulose acetate at elevated pressures.*  
J. Polym. Sci., Polym. Phys., 16, 735 (1978).



- 
- [St81] Stern S. A., Frish H. L.  
Ann. Rev. Mater. Sci., 11, 523 (1981).
- [St83] Stern S. A., Kulkarni S. S., Frisch H. L.  
J. Polym. Sci., Phys., 21, 467, (1983).
- [St86] Stern S. A., Sampat S. R., Kulkarni S. S.  
J. Polym. Sci., Phys., 24, 2149, (1986).
- [St94] Stern S. A.  
J. Memb. Sci., 94, 1, (1994).
- [Ta74a] Takayanagi M., J.  
Macromol. Sci. Phys., B9(3), 391 (1974).
- [Ta74b] Takayanagi M., Kajiyama T.  
J. Macromol. Sci. Phys., B(10), 131 (1974).
- [Te85] Theodorou D. N., Suter V. M.  
Macromolecules, 18, 1467 (1985).
- [Vi61] Vieth W. R.  
*A study of polyethylene terephthalate by gas permeation.*  
Sc. D. Thesis, MIT Department of Chemical Engineering, (1961).
- [Vi65] Vieth W. R., Sladek K. J.  
*A model for diffusion in a glassy polymer.*  
J. Colloid Sci., 20, 1014 (1965).
- [Vi76] Vieth W. R., Howell J. M., Hsieh J. H.  
*Dual sorption theory.*  
J. Membrane Sci., 1, 177-220 (1976).

## ÍNDICE GENERAL

---

|  |    |
|--|----|
| <b>Capítulo 1.- INTRODUCCIÓN.</b> .....  | 7  |
| <b>Capítulo 2.- DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES.</b> .....                               | 19 |
| 2.1. CROMATÓGRAFO .....  | 19 |
| 2.1.1. INYECTOR .....  | 20 |
| 2.1.2. CELDA DE DOBLE CÁMARA .....   | 21 |
| 2.1.3. DETECTOR .....  | 23 |
| 2.2. DOBLE CÁMARA DE PRESIONES .....   | 26 |
| 2.2.1. CÉLULA PORTAMEMBRANAS .....   | 27 |
| 2.2.2. SENSORES DE PRESIÓN .....   | 29 |
| 2.2.3. RED DE CONDUCCIÓN .....   | 32 |
| 2.2.4. BAÑO TERMOSTATIZADO .....   | 33 |
| 2.2.5. SISTEMA DE VACÍO .....  | 34 |
| 2.3. GASES .....   | 34 |
| 2.4. MEMBRANAS .....   | 36 |
| <b>Capítulo 3.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS.</b> .....                                      | 39 |
| 3.1. ECUACIÓN GENERAL DE LA DIFUSIÓN DE COMPUESTOS A TRAVÉS<br>DE UNA MEMBRANA ..... | 41 |
| 3.1.1. ESTADO ESTACIONARIO .....   | 44 |
| 3.1.2. ESTADO TRANSITORIO .....  | 45 |
| 3.2. MODELO LAMELAR .....  | 47 |
| 3.2.1. ESTADO ESTACIONARIO .....   | 50 |
| 3.3.2. ESTADO TRANSITORIO .....  | 51 |
| 3.3. MODELO DUAL .....   | 54 |
| 3.4. RELACIÓN DEL VOLUMEN LIBRE CON LA TEMPERATURA .....                             | 56 |
| 3.5. VARIACIÓN DE LA SOLUBILIDAD CON LA PRESIÓN .....                                | 58 |

---

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>Capítulo 4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.....</b>                             | <b>61</b>  |
| 4.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE $P$ , $D$ Y $S$ .....                      | 62         |
| 4.1.1. SUBIDA Y BAJADA. HISTÉRESIS .....                                       | 64         |
| 4.1.2. TEMPLADO DE LOS FILMES DE POLIETILENO .....                             | 66         |
| 4.1.3. OBTENCIÓN DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN.....                            | 76         |
| 4.1.4. VARIACIÓN DE $P$ , $D$ Y $S$ CON EL VOLUMEN LIBRE .....                 | 80         |
| 4.2. EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE $P$ , $D$ Y $S$ .....                          | 86         |
| 4.2.1. APLICACIÓN DEL MODELO DUAL.....   | 87         |
| 4.3. PERMSELECTIVIDAD .....  | 96         |
| 4.3.1. DEPENDENCIA DE LA SELECTIVIDAD CON LA<br>TEMPERATURA.....               | 97         |
| 4.3.2. DEPENDENCIA DE LA SELECTIVIDAD CON EL TIEMPO DE<br>TEMPLADO.....        | 103        |
| 4.3.3. DEPENDENCIA DE LA SELECTIVIDAD CON LA PRESIÓN .....                     | 107        |
| <b>CAPÍTULO 5.- CONCLUSIONES.....</b>  | <b>113</b> |
| 5.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE $P$ , $D$ Y $S$ .....                      | 113        |
| 5.1.1. SUBIDA Y BAJADA. HISTÉRESIS .....                                       | 114        |
| 5.1.2. TEMPLADO DE LOS FILMES DE POLIETILENO .....                             | 115        |
| 5.1.3. OBTENCIÓN DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN.....                            | 117        |
| 5.1.4. VARIACIÓN DE $P$ , $D$ Y $S$ CON EL VOLUMEN LIBRE .....                 | 118        |
| 5.2. EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE $P$ , $D$ Y $S$ .....                          | 119        |
| 5.3. PERMSELECTIVIDAD .....  | 121        |
| 5.3.1. DEPENDENCIA DE LA SELECTIVIDAD CON LA<br>TEMPERATURA Y LA PRESIÓN ..... | 121        |

---

---

|   |            |
|---|------------|
| <b>Anexo 1.- DIFUSIÓN EN MEMBRANAS FORMADAS POR UNA<br/>PILA DE LÁMINAS TIPO ABABA...</b> | <b>123</b> |
| <b>Anexo 2.- DIFUSIÓN EN MEMBRANAS FORMADAS POR UNA<br/>PILA DE LÁMINAS TIPO ABCDE...</b> | <b>129</b> |
| <b>Anexo 3.- INFORMATIZACIÓN DE LA MEDIDA DE LAS<br/>PRESIONES.....</b>                   | <b>137</b> |
| <b>REFERENCIAS.....</b>   | <b>143</b> |

---