

RELACION ENTRE EL TIEMPO DE RETARDO (TIME LAG) Y LA DISTRIBUCIÓN ENERGÉTICA DE SITIOS DE SORCIÓN EN LA DIFUSIÓN DE GASES A TRAVÉS DE FILMS POLIMÉRICOS

J. A. Horas^(1,2) y M. Rizzotto⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Física, Universidad Nacional de San Luis
Instituto de Matemática Aplicada San Luis (IMASL)

Ejército de los Andes 950, (5700) San Luis - Argentina

⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
e-mail: jhoras@unsl.edu.ar

El tiempo de retardo o time lag, o sea el tiempo invertido hasta lograr el régimen estacionario, representa, junto a la permeación, la dinámica del proceso difusivo, y es de gran uso y utilidad para la caracterización del transporte de masa en films poliméricos. Su importancia se debe a que es una medida de la dinámica difusiva, y también a que depende del equilibrio de sorción. Se asume que el proceso difusivo puede modelizarse como un proceso de saltos entre sitios de sorción. Dado que una distribución de energías de activación para los saltos moleculares da un indicio para comprender las posibles influencias de la difusión colectiva sobre la permeación de gases, se intenta dar respuesta al problema de si existe una distribución bimodal de sitios (modelo dual) o una distribución continua gaussiana (modelo multimodal). Se obtienen expresiones para el mencionado time lag, realizando diversas suposiciones sobre la distribución energética de sitios de sorción del polímero. Se analizan y comparan los resultados para casos de distinta complejidad.

The delay time or time lag, i.e. the time to reach the stationary state, represents, all together with the permeation, the dynamics of the diffusive process, and is of large use and usefulness to characterize the mass transport through polymeric films. It is important because it is a measure of the diffusive dynamics, and also because it depends on sorption equilibrium. We assume that the diffusive process can be modeled as a jumping process between sorption sites. Since a distribution of activation energies for molecular jumps gives us a clue to understand the possible influences of collective diffusion on permeation of gases, we try to give an answer to the question of whether a bimodal distribution of sites (dual model) or a gaussian continuous distribution (multimodal model) exists. We obtain expressions for the mentioned time lag, making several assumptions on energy distribution of the polymer sorption sites. We analyze and compare the results for cases of different complexity.

I. INTRODUCCIÓN

El método más simple para medir experimentalmente en las membranas tanto el coeficiente de permeabilidad P como el coeficiente de difusión D es del "time lag". La importancia de este método radica en la simplicidad del mismo, ya que este experimento permite determinar el coeficiente de difusión, y también en el estado estacionario el coeficiente de solubilidad. Así se conectan ambos procesos, ya que el coeficiente de solubilidad s se calcula a partir de los coeficientes de difusión y de permeabilidad utilizando la relación $P = Ds$, cuando D y s son constantes.

En esta técnica la membrana es inicialmente evacuada de cualquier gas residual haciendo el vacío durante varias horas. Luego, al tiempo $t = 0$ un lado de la membrana se expone a la presión de gas deseada. A partir de ese momento se mide y se grafica la presión en el lado de baja presión. Una gráfica típica se muestra en la figura 1, en la cual p es la presión en el lado de baja presión. Extrapolando la parte del estado estacionario de la curva se puede obtener el time lag t_{lag} .

La importancia del time lag entonces se debe a que es una medida de la dinámica difusiva, y también a que depende del equilibrio de sorción.

La idea básica de este trabajo consiste en adaptar la formulación general de Frisch [1] para obtener otra

expresión del time lag que haga explícita la dependencia con la energía para la difusión. Establecemos una correlación entre las expresiones de time lag y la distribución energética. Luego analizamos casos particulares.

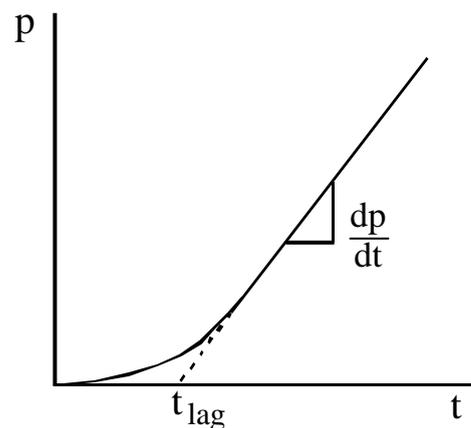


Figura 1

Una figura de time lag típica. El time lag se obtiene extrapolando la recta a presión cero.

II. MODELO

Para el cálculo del time lag, en la difusión lineal de un gas o vapor a través de una membrana con un coeficiente de difusión que depende de la concentración, utilizamos la metodología general obtenida por Frisch [1,2], en la que da una expresión de t_{lag} , sin resolver explícitamente la ecuación de difusión

$$(1) \quad t_{lag} = \frac{L^2 \int_0^{C_0} u D(u) \left(\int_u^{C_0} D(w) dw \right) du}{\left(\int_u^{C_0} D(w) dw \right)^3}$$

En esta ecuación, L es el espesor de la membrana y $D(u)$ es el coeficiente de difusión, dependiente de la concentración. Esta ecuación está escrita teniendo en cuenta las siguientes condiciones iniciales y de contorno:

C_0 es la concentración del gas sobre el lado de alta presión de la membrana, en la otra cara se supone el vacío, y estas mismas condiciones se mantienen a lo largo del tiempo. La ec. (1) se obtiene bajo las siguientes condiciones:

$$C(x,0) = 0; \quad \text{para } x > 0$$

$$C(0,t) = C_0; \quad \text{para } t > 0$$

$$C(L,t) = 0; \quad \text{para } t > 0$$

La ec. (1) es la que adaptaremos y luego aplicaremos a nuestros casos particulares.

La difusión de las moléculas de gas en la matriz polimérica es un proceso activado, es decir, la molécula de gas se encuentra en un pozo energético y por lo tanto debe vencer una energía para realizar un salto difusivo.

Hasta aquí hemos designado con C la concentración de gas. En lo sucesivo utilizaremos c , que es el cociente entre el número de partículas y el número de sitios de sorción en el polímero. Para convertir c en C (número de partículas por cm^3 de polímero) se debe multiplicar c por N_0 (número de sitios por cm^3) [3].

Si suponemos una distribución de energías de sitio tipo Fermi Dirac en el modo Langmuir, el coeficiente de difusión mutua está dado por [3]

$$(2) \quad D = D_0 (1-c)^2 s_0 \frac{\partial p}{\partial c}$$

En esta ecuación, s_0 es el coeficiente de solubilidad, p es la presión y D_0 es el coeficiente de difusión para el límite $c \rightarrow 0$.

Para el rango usual de concentraciones de $0 < C < 40 \text{ cm}^3(\text{gas})/\text{cm}^3$, tenemos $1 > (1-c)^2 > 0.7$ [3]. Puesto que nuestro estudio se realiza a bajas presiones, en el resto de este trabajo supondremos que el factor $(1-c)^2$ vale 1, así obtenemos

$$(3) \quad D = D_0 s_0 \frac{\partial p}{\partial c}$$

Como puede observarse en esta ecuación, la forma del coeficiente de difusión está dada por $\partial p / \partial c$, que es la pendiente de la isoterma. Como se ha mostrado repetidamente, la pendiente de la isoterma es insensible a las distintas distribuciones energéticas [3].

Reemplazando la ec. (3) en la ec. (1) y operando en forma sencilla obtenemos la siguiente expresión para el time lag

$$(4) \quad t_{lag} = \frac{L^2 s_0^2}{D_0 c_0^3 N_0^3} \left(\frac{c_0 N_0}{s_0} \int_0^{c_0 N_0} u \frac{\partial p}{\partial u} du - \int_0^{c_0 N_0} \frac{u^2}{s(p,E)} \frac{\partial p}{\partial u} du \right)$$

Obsérvese que en esta ecuación se ha incluido la dependencia energética en la solubilidad.

III. RESULTADOS

A continuación haremos el cálculo del time lag para dos casos que, por un lado muestran la consistencia del modelo, y, por otro, que el time lag acusa la diferencia en el paisaje energético y su distribución.

Caso 1: disolución tipo Henry (el caso más sencillo), lo cual implica un solo tipo de energía de sorción. En este caso, la concentración C está dada por

$$(5) \quad c = s_0 p$$

Reemplazando esta ecuación en la ec. (4) se obtiene

$$(6) \quad t_{lag} = \frac{L^2}{6D_0}$$

que es la misma expresión ya obtenida por diversos autores, desde la primera formulación de time lag [1]. Los resultados que se obtienen en este caso están representados en la figura 2.

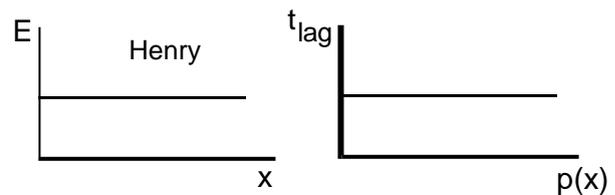


Figura 2

La figura de la izquierda muestra la energía como función de la posición dentro del polímero. La figura de la derecha muestra el time lag como función de la presión p , que depende también de la posición x .

Caso 2: disolución tipo Henry y Langmuir, o sea hay dos tipos de sorción, conocido como modelo dual. En este caso la concentración C de gas en el polímero se expresa formalmente mediante las siguientes ecuaciones

$$(7) \quad c = c_D + c_H$$

$$(8) \quad c = s_0 p + \frac{c_H b p}{1 + b p} = \left(s_0 + \frac{c_H b}{1 + b p} \right) p = s(p, E) p$$

$$(9) \quad s(p, E) = s_0 + \frac{c_H \hat{\prime}(E)b}{1 + bp}$$

donde c_D es la concentración en el modo Henry y c_H representa el gas que ha sido adsorbido en los huecos o sitios. s_0 es la solubilidad, p la presión, $c_H \hat{\prime}(E)$ es la concentración de saturación de huecos del gas en las microcavidades del polímero y b es la constante de afinidad de huecos. $s(p, E)$ es la solubilidad del polímero.

Es muy conocido que el modelo dual tiene implícito en todo su desarrollo la existencia de una distribución de sitios tipo Fermi Dirac en el modo Langmuir [4], por lo tanto se puede ver como un solo tipo de sitios en el modo Henry y un solo tipo de sitios en el modo Langmuir, es decir, la concentración puede ser escrita como la suma de dos deltas de Dirac [4], como sigue:

$$(10) \quad c = c_1 \mathbf{d}(E - E_1) + c_2 \mathbf{d}(E - E_2)$$

Si reemplazamos las ecs. (7), (8) y (9) en la ec. (4), y usando la ecuación (10), obtenemos

$$(11) \quad \frac{6Dt_{lag}}{L^2} = 1 + Kf(y)$$

donde

$$(12) \quad K = \frac{3c_H \hat{\prime}b}{s_0 + c_H \hat{\prime}b},$$

$$(13) \quad f(y) = \frac{1}{y} - \frac{2}{y^2} + \frac{2}{y^3} \ln(1 + y)$$

y

$$(14) \quad y = \frac{bc_0 N_0}{s_0 + c_H \hat{\prime}b}$$

Nótese que Paul, utilizando otra metodología, obtuvo resultados similares [5].

En el caso que hemos analizado, las moléculas que se sorben en el modo Langmuir están totalmente inmobilizadas, lo que significa, desde el punto de vista energético, que el pozo es muy profundo. Los resultados que se obtienen en este caso están representados esquemáticamente en la figura 3.

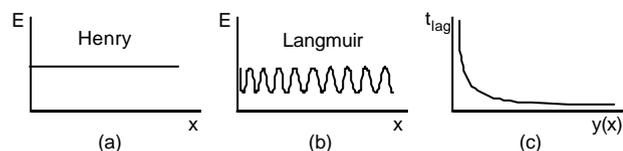


Figura 3

(a) Energía como función de la posición dentro del polímero, en el modo de sorción tipo Henry. (b) Idem en el modo de sorción tipo Langmuir. (c) Time lag en función de la variable $y(x)$.

Hemos considerado pozos muy profundos, esto es, inmobilización total. La ec. (13) se representa en la figura 4 para distintos valores del parámetro K , que es el que contiene información sobre la energía. El parámetro K nos da un valor promedio de profundidad

de pozo. Por lo tanto, para distintas profundidades de pozo habrá distintos valores de time lag para un dado y . Esto nos permite inferir la forma de las curvas del time lag en el caso que no haya inmobilización total. Esta inferencia ha sido probada por Paul y Koros [6], considerando inmobilización parcial.

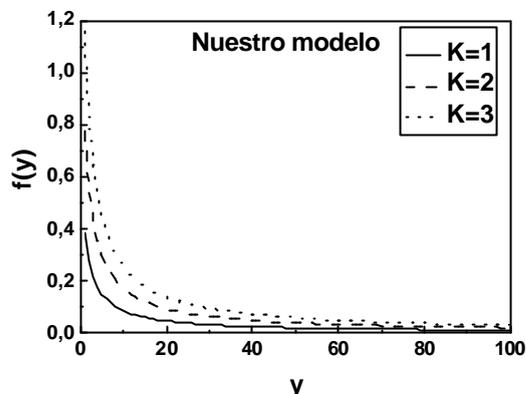


Figura 4

Gráfica de la función $f(y)$, ec. (13), para diferentes valores del parámetro K .

Los próximos pasos a seguir en nuestro trabajo futuro son el cálculo del time lag para otras distribuciones de energía.

IV. CONCLUSIONES

1. Hemos desarrollado una formulación alternativa con la intención de calcular expresiones del time lag que tengan en cuenta en forma explícita la distribución energética.
2. En los casos analizados queda clara la relación que hay entre el time lag y la distribución energética. Por ello a partir de aquí se pretende estudiar otras distribuciones de energía de sitio.

V. REFERENCIAS

- [1] – Frisch H. L.. The time lag in diffusion. J. Phys. Chem., **61**, 93 (1957).
- [2] – S. W. Rutherford. Polymer permeability and time lag at high concentrations of sorbate. J. Membrane Sci., **183**, 101 (2001).
- [3] – M. Pönitsch, P. Gotthardt, A. Grüger, H. G. Brion and R. Kirchheim. Diffusion of small molecules in glassy polymers. J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics, **35**, 2397 (1997).
- [4] – J. A. Horas and F. Nieto. A generalization of dual mode transport theory for glassy polymers. J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics, **32**, 1889 (1994).
- [5] – D. R. Paul. Effect of immobilizing adsorption on the diffusion time lag. J. Polym. Sci., A-2, **7**, 1811 (1969).
- [6] – D. R. Paul and W. J. Koros. Effect of partially immobilizing sorption on permeability and the diffusion time lag. J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics, **14**, 675 (1976).