

# INFLUENCIA DEL GRADO DE CRISTALINIDAD EN EL TRANSPORTE DE GASES EN FILMS POLIMERICOS

J. A. Horas y M. G. Rizzotto

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

Se presenta un modelo para describir la difusión de gases de bajo peso molecular en polímeros parcialmente cristalinos. La flexibilidad de las cadenas poliméricas es relacionada con la cristalinidad y a partir de ello se obtiene el coeficiente de difusión. Se analiza el comportamiento de este último, variando diversos parámetros dentro de los rangos físicamente aceptables. Los resultados que se obtienen se ajustan a la realidad experimental.

A model to describe the diffusion of gases of low molecular weight through partially crystalline polymers is presented. Chains flexibility is related with crystallinity and then the diffusion coefficient is obtained. We analyze the behavior of this last one, varying parameters in physically acceptable ranges. The results agree with the experimental ones.

## I. INTRODUCCION

Se estudia la difusión de gases de bajo peso molecular en polímeros semicristalinos. Estos son materiales cuya matriz es inhomogénea, consistente de islas microcristalinas inmersas en un continuo de sustancia amorfa.

La difusión de las moléculas de gas tiene lugar en la región amorfa del polímero, mientras que en la zona cristalina el coeficiente de difusión correspondiente es varios órdenes de magnitud menor, pudiendo considerarse nulo. Así, el transporte de gases en matrices parcialmente cristalinas tiene dos características salientes:

1. La no existencia de un umbral de percolación. Esto implica que aún para un polímero que ha llegado al máximo de su fracción cristalina, la parte amorfa sigue estando interconectada, verificándose difusión.
2. La presencia de cristalitas que dificultan la movilidad de las cadenas poliméricas que los interconectan.

El primero de estos aspectos hace que teorías de medio efectivo sean las indicadas para tratar este tipo de materiales [1]. El segundo hace que deban tenerse en cuenta los entornos locales para realizar un paso difusivo, siendo importante aquí también el efecto de la tortuosidad, esto es, las moléculas de difundente deben realizar un camino adicional rodeando a los cristales para difundir.

En este trabajo se realiza la comparación entre dos teorías de medio efectivo, mostrándose los límites de validez de cada una de ellas. Una, la debida a Landauer [2], permitiéndose en ella que el coeficiente de difusión en la zona cristalina sea pequeño, pero no necesariamente nulo. La otra, que considera nulo el transporte en la zona cristalina, se obtiene por autosimilaridad, adicionando sucesivamente cantidades infinitesimales del medio en que se realiza la difusión. También se considera la influencia de la fracción cristalina, teniendo en cuenta los entornos locales. Esta teoría dio lugar a una deducción exitosa de la ley de Archie [3], válida para el transporte en

rocas porosas, cuya aplicación para difusión en polímeros parcialmente cristalinos ya ha sido mostrada [4,5].

## II. MODELO

En acuerdo a lo descripto, en la matriz polimérica coexisten dos coeficientes de difusión:

a) en la zona cristalina

$$D_c = \text{cte} \text{ ó aproximadamente cero} \quad (1)$$

b) en la zona amorfa

$$D_a = D_0 \exp(-\langle E \rangle / RT) \quad (2)$$

Estas dos contribuciones deben ser "compuestas" en forma especial, para determinar un coeficiente de difusión efectivo dado en forma general por

$$D^{\text{eff}} = f(D_a, D_c, \phi_c) \quad (3)$$

donde  $\phi_c = 1 - \phi_a$ , es la fracción cristalina, y  $\phi_a$  es la fracción amorfa.

Ya se ha comprobado [6] que  $D_a$  tiene una expresión cuyo comportamiento es tipo Arrhenius. Para obtenerla se debe dar una formulación para la energía de activación  $E$ , que es la energía necesaria para difundir. Esta debe tener en cuenta:

1. La presencia de cristalitas que disminuyen la movilidad de las cadenas poliméricas.
2. La existencia de una distribución de "cuellos de botella", que se toman elásticos y que deben ser traspasados por el difundente en cada paso difusivo (Ver Fig. 1).

En consecuencia

$$E = \frac{1}{2} k (2\pi)^2 (r_d - r)^2 ; r_0 \leq r \leq r_d \quad (4)$$

en donde  $k$  es una cantidad que da una medida de la

flexibilidad de las cadenas.

### cadena difundente

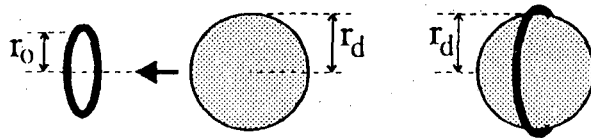


Figura 1: Representación esquemática de una cadena que se abre para dejar pasar el difuyente.

Para realizar el promedio correspondiente de la energía  $\langle E \rangle$  debe tenerse en cuenta lo expresado en los puntos 1) y 2):

Para  $k$  se toma la expresión obtenida en un modelo anterior [4,5], cuya expresión es

$$k = \beta = \beta_0 \left[ 1 - \frac{\epsilon}{r_c} |\ln(1 - \phi_c)| \right] \left( \frac{2}{3} \right) \quad (5)$$

Para la separación de cadenas, se toma una distribución uniforme (Fig. 2), siendo la expresión final

$$\langle l \rangle = \frac{2}{3} k \pi^2 (r_d - r_0)^2 \quad (6)$$

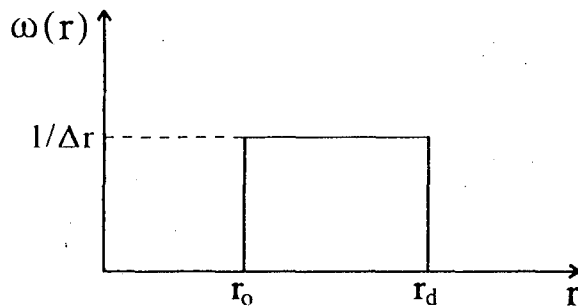


Figura 2: Distribución uniforme de tamaños de radios de anillos.

Estamos ya en condiciones de obtener una funcionalidad explícita para la ecuación (3). Se usan para ello, dos modelos de medio efectivo: el de Landauer,  $D_{\alpha(l)}^{eff}$ , [1] y el de cálculo autosimilar, que llamaremos por simplicidad "ley de Archie",  $D_{\alpha(A)}^{eff}$  [2].

$$D_{\alpha(l)}^{eff} = \frac{1}{4} D_0 \left[ (3\phi_c - 1)D_c + (3\phi_a - 1)D_a \right] + \sqrt{(3\phi_c - 1)D_c + (3\phi_a - 1)D_a} \sqrt{8D_a D_c} \exp(-\langle E \rangle / RT) \quad (7)$$

$$D_{\alpha(A)}^{eff} = D_0 (1 - \phi_c)^M \exp(-\langle E \rangle / RT) \quad (8)$$

### III. RESULTADOS

Se tomaron las Ec. (7) y (8); para cada caso se determinó el correspondiente coeficiente de difusión efectivo para el polímero totalmente amorfo,  $D_a^{eff}$ , y para el polímero con cristalinidad  $\phi_c$ ,  $D_c^{eff}$ ; luego se graficó para ambos modelos,  $\ln(D_c^{eff}/D_a^{eff})$  vs.  $\phi_c$ , obteniéndose las curvas de la Figura 3. También se

muestran en ella los datos experimentales obtenidos de [7]. Como puede verse, el acuerdo es bueno para cualquiera de los dos modelos hasta  $\phi_c \approx 0.6$ . Para valores mayores de la fracción cristalina no es bueno el modelo de Landauer.

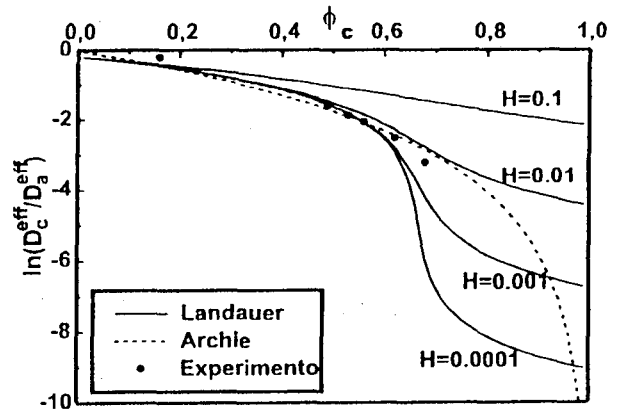


Figura 3: Se muestra con línea llena los resultados del modelo de Landauer ( $D_c = HD_a$ ), con línea de puntos los del modelo autosimilar. Los puntos son valores experimentales extraídos de [7].

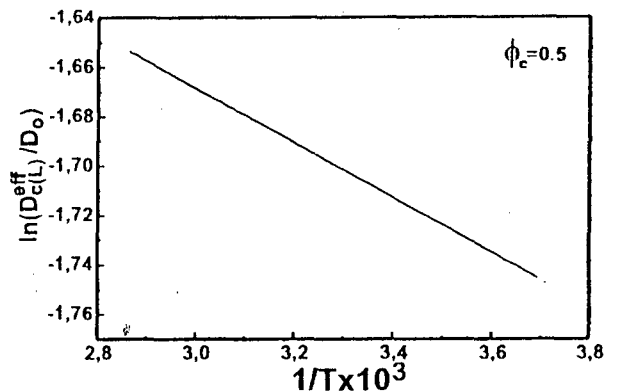


Figura 4: Gráfico tipo Arrhenius para el modelo de Landauer (ver texto).

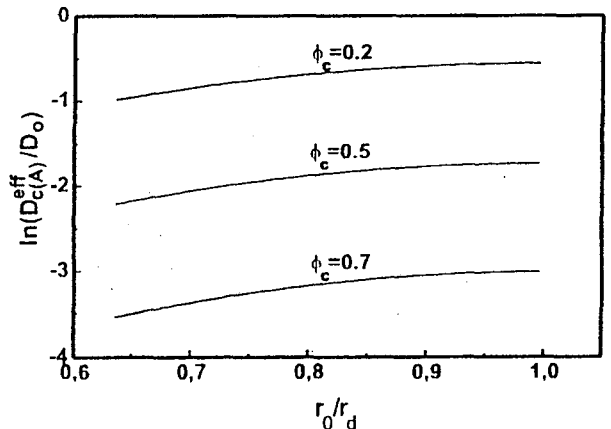


Figura 5: Curvas de isocristalinidad para el modelo autosimilar (ver texto).

En la Figura 4 se muestra  $\ln(D_{\alpha(l)}^{eff}/D_0)$  vs.  $1/T$  en el rango de temperaturas entre 270 y 350K para el modelo de Landauer. La misma muestra un comportamiento tipo Arrhenius, en acuerdo a los

resultados experimentales. Similar comportamiento se obtiene con el modelo de la ley de Archie.

La Figura 5 muestra  $\ln(D_{eff}^{(A)}/D_0)$  vs.  $(r_0/r_d)$ , manteniendo constante la cristalinidad, para el modelo autosimilar (Archie). Un resultado análogo se obtiene para el modelo de Landauer. Finalmente, y como era de esperar, cuando la separación de equilibrio entre cadenas ( $r_0$ ) es del orden del tamaño del difundente ( $r_d$ ) la energía de activación necesaria para la difusión es insensible a la fracción cristalina (Figura 6), y el coeficiente de difusión efectivo se ve afectado sólo por la tortuosidad, debido a la presencia de los cristales.

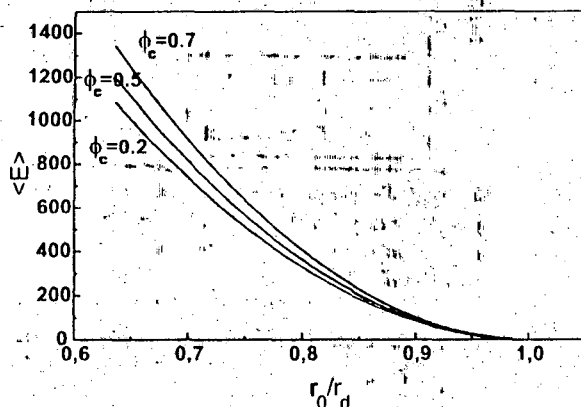


Figura 6: Variación de la energía de activación con la apertura de las cadenas (ver texto).

#### IV: CONCLUSIONES

- ▶ Se ha generado un modelo de difusión en una matriz polimérica heterogénea, modelando sobre la energía de activación en la región amorfa, en el que se comparan dos modelos de medio efectivo, mostrándose que el modelo de Landauer vale sólo hasta  $\phi_c = 0.6$ , mientras que el llamado "ley de Archie" lo hace en todo el rango.
- ▶ El comportamiento del coeficiente de difusión efectivo versus  $1/T$ , en ambos modelos, muestra un comportamiento tipo Arrhenius, como sucede con la realidad experimental.
- ▶ La energía de activación calculada en este trabajo, y según se muestra en la Figura 6, no muestra variación con  $\phi_c$  cuando  $r_0/r_d \rightarrow 1$ .

**Agradecimientos:** Los autores agradecen a la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional de San Luis por brindar apoyo económico para la realización de este trabajo.

#### V. REFERENCIAS

1. Kirkpatrick S., Phys. Rev. Letters, Vol. 27(25), 1722 (1971).
2. Landauer, R., J. Appl. Physics Vol. 23(7), 779 (1952).
3. Sen P. N., Scala C. and Cohen M. H., Geophysics Vol. 46(5), 781 (1981).
4. Horas J. A. and Rizzotto M. G., J. Polym. Sci.,

- Polym. Phys. Ed. Vol. 34, 1541 (1996).
5. Horas J. A. and Rizzotto M. G., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. Vol. 34, 1547 (1996).
6. R. M. Barrer, in Diffusion in Polymers, J. Crank and G. S. Park, eds., Academic, New York, 1968, Cap. 6.
7. Kreituss A. and Frisch H. L., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. Vol. 19, 889 (1981).