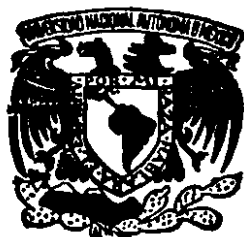


00362  
2ej.  
10



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**PROCESOS DE RELAJACION Y  
DINAMICA MOLECULAR EN POLIMEROS**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)**  
P R E S E N T A  
**FERNANDO CANDELARIO PEREZ CARDENAS**

MEXICO, D. F.

1989

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## C O N T E N I D O

N O M E N C L A T U R A	1
R E S U M E N	3
I N T R O D U C C I O N	4
C A P I T U L O I	
F U N C I O N E S D E R E L A J A C I O N	8
1.1 Relajación Exponencial y no Exponencial	9
1.2 Relajación Polimérica Cerca de $T_g$	13
1.3 El Proceso de Cristalización	14
C A P I T U L O II	
D I N A M I C A M O L E C U L A R D E P O L I M E R O S L I N E A L E S A M O R - F O S A T E M P E R A T U R A S C E R C A N A S A $T_g$	
2.1 Funciones de Distribución de Fracciones de Pesos Moleculares	19
2.2 Funciones de Distribución de Tiempos de Relajación	21
2.3 Funciones de Relajación sin Considerar Grados de Libertad Internos	31
2.4 Relajación $\alpha$ y Relajación $\beta$	35
2.5 Dependencia del Proceso de Relajación con la Temperatura	40
C A P I T U L O III	
C O M P A R A C I O N D E L M O D E L O C O N E L E X P E R I M E N T O	49

3.1	Espectroscopía de Correlación Fotónica	50
3.2	Discusión de los Resultados Experimentales	53

#### C A P I T U L O   I V

#### GENERALIZACION DE LA ECUACION DE AVRAMI PARA DESCRIBIR EL PROCESO DE CRISTALIZACION POLIMERICA 57

4.1	Descripción del Estado Cristalino	58
4.2	Generalización de la Ecuación de Avrami	61
4.3	Comparación con el Experimento	66

#### C O N C L U S I O N E S 67

#### R E F E R E N C I A S 70

## NOMENCLATURA

### Alfabeto latino

$C(t)$	función de correlación (secc. 3.1)
$d$	diámetro del tubo en el modelo de reptación
$g$	factor de coherencia espacial (secc. 3.2)
$H$	función escalón de Heaviside
$k$	parámetro en la ecuación generalizada de Avrami (secc. 4.2)
$k'$	parámetro en la ecuación generalizada de Avrami (secc. 4.2)
$k_a$	parámetro en la ecuación de Avrami
$k_B$	constante de Boltzmann
$l$	exponente de interacción (secc. 2.2)
$m$	masa molecular
$n$	exponente en la ecuación generalizada de Avrami (sec. 4.2)
$n'$	exponente en la ecuación generalizada de Avrami (secc. 4.2)
$n(t)$	número de fotones dispersados a un ángulo $\theta$
$n_a$	exponente en la ecuación de Avrami
$p$	probabilidad de polimerización (sec. 2.1)
$t$	tiempo
$t_{cp}$	tiempo de duración de la cristalización primaria
$T$	temperatura
$T_g$	temperatura de transición vítrea
$T_\alpha$	temperatura mínima para la relajación $\alpha$ (secc. 2.5)
$T_\beta$	temperatura mínima para la relajación $\beta$ (secc. 2.5)
$v$	velocidad molecular

$w(x)$	distribución de pesos moleculares (secc. 2.1)
$x$	grado de polimerización
$X$	fracción de polímero cristalizado
$X_p$	fracción de polímero cristalizado por cristalización primaria
$X_s$	fracción de polímero cristalizado por cristalización secundaria

### Alfabeto griego

$\beta$	exponente del tiempo en la función KWW (Capítulo II)
$\delta$	función delta de Dirac
$\Delta$	densidad
$\delta\Delta$	fluctuación en la densidad
$\theta$	ángulo de dispersión
$\rho(\tau)$	función de distribución de tiempos de relajación
$\tau$	tiempo de relajación
$\tau_a(T)$	factor dependiente de la temperatura en la relajación $\alpha$ (secc. 2.2)
$\tau_\beta$	tiempo de relajación promedio para la relajación $\beta$ (secc. 2.4)
$\tau_x$	tiempo de relajación asociado a las moléculas con grado de polimerización $x$ (secc. 2.2)
$\phi$	función de relajación parcial
$\phi_\alpha$	función de decaimiento para la relajación $\alpha$
$\phi_\beta$	función de decaimiento para la relajación $\beta$
$\phi$	función de relajación global
$z$	cristalización primaria terminal

## RESUMEN

En los últimos años ha habido un creciente interés por el estudio de la relajación en materiales poliméricos. Sin embargo, en la dinámica molecular de dicho fenómeno interviene una multitud de procesos que ocurren simultáneamente, relacionados entre sí de una manera complicada, por lo que describiría de manera precisa no es una tarea fácil.

Para describir el proceso de relajación de materiales complejos a una temperatura cercana a su temperatura de transición vítrea se ha utilizado generalmente una función de relajación alternativa a la función de relajación exponencial o de Debye. Dicha función, la cual es empírica, recibe el nombre de función de Kolrausch-Williams-Watts (KWW), y se ajusta de una manera satisfactoria a los datos experimentales para tiempos grandes de relajación.

En este trabajo se propone una nueva función de decaimiento para describir los procesos de relajación de polímeros vítreos en un estado cuasi-estacionario (donde es válida la teoría de respuesta lineal), la cual es una suma de funciones de relajación exponenciales con distintos tiempos característicos (o de relajación). La función de distribución de tiempos característicos (o de relajación) propuesta se deduce en base a ideas físicas, tomando en cuenta la diversidad de pesos de las macromoléculas y su influencia en la dinámica del proceso. Esta función propuesta reproduce de

manera satisfactoria las características de las curvas experimentales para un amplio intervalo de tiempo (para tiempos cortos se aproxima a la función exponencial y para tiempos largos da el comportamiento de una curva KWW, cuando el sistema se encuentra en un estado cuasi-estacionario o cuasi-termodinámico. Así, partiendo de un modelo físico sencillo, se reproduce cualitativamente el comportamiento de la relajación en materiales complejos, descrito anteriormente por una función empírica propuesta en el siglo pasado (la función KWW).

En el último capítulo se considera a la cristalización térmica de polímeros también como un proceso de relajación. Para describir este proceso se propone una ecuación diferencial en la cual se toma en cuenta el hecho de que en polímeros existen dos tipos de cristalización, que compiten entre sí. La solución es una nueva función que se puede considerar como una generalización a la ecuación de Avrami, y se ajusta de manera excelente a los datos experimentales, no solamente para tiempos cortos, sino que también reproduce el efecto de "colas largas". Esta nueva función engloba también la etapa de "perfeccionamiento" del proceso, el cual es un proceso de cristalización generalmente muy lento.



## INTRODUCCION

El desarrollo de la investigación básica en el área de física de polímeros es de gran importancia para México, ya que el país cuenta con grandes recursos petroleros y su industria petroquímica está destinada en más del 70% al campo de los polímeros<sup>1</sup>.

Un tema de especial interés en esta área es la relajación de materiales poliméricos a temperaturas en la región de transición vítrea<sup>2-p</sup>. Se ha observado que la relajación en este tipo de materiales no queda descrita por una función exponencial<sup>2-p</sup>, y esto es debido a que sus moléculas presentan una complicada dinámica cooperativa<sup>210</sup>. Para describir este tipo de procesos de relajación se ha utilizado una función, no exponencial, que fue propuesta por Kohlrausch<sup>11</sup> en el siglo pasado, la cual fue aplicada posteriormente por Williams y Watts en el estudio de la relajación dieléctrica; a partir de entonces, ésta ha sido ampliamente utilizada como función de relajación en materiales complejos. Sin embargo, el problema sigue abierto: debido a la complejidad del fenómeno, no se ha esclarecido satisfactoriamente el origen de esta función no exponencial a partir de la dinámica molecular del material y, por otro lado, diversos experimentos han mostrado respuestas más complicadas de la materia que las descritas por dicha función.

En este trabajo se elabora un modelo físico para describir la relajación polimérica en la región de transición vítrea, considerando al material en un estado de cuasi-equilibrio, y se toman en cuenta las variables relevantes que influyen en este proceso. Se considera que es válida la teoría de respuesta lineal. Uno de los puntos importantes de este modelo es que considera al proceso de decaimiento del material como la suma de relajaciones elementales; dicha consideración no es nueva, pero aquí se introducen espectros de tiempos de relajación que dependen explícitamente de la dinámica molecular y de la polidispersidad del material, y en base a estos espectros se construyen funciones de relajación que presentan características peculiares observadas experimentalmente. Es importante resaltar que en este caso particular los espectros de tiempos de relajación para procesos isotérmicos se suponen estáticos en el tiempo.

Este modelo también supone que en la región de transición vítrea existen dos tipos diferentes de relajación; la introducción de una función que toma en cuenta las dos relajaciones da como resultado una amplia gama de formas de funciones de relajación y se considera como una de las innovaciones más importantes que se presentan aquí.

En el Capítulo II se presentan funciones de relajación en base al modelo desarrollado, obtenidas por medio de un

programa de cómputo. Las características de esta familia de funciones de relajación son similares a las exhibidas por las curvas experimentales del Capítulo III.

Pero no todos los procesos de decaimiento son descritos adecuadamente utilizando espectros de tiempos de relajación estáticos: tal es el caso de la cristalización polimérica, también de importancia en el área de polímeros, y tema del Capítulo IV.

La cristalización térmica de polímeros ocurre al hacer descender la temperatura de un material polimérico cristalizante por debajo de su temperatura de fusión,  $T_m$ , y se puede considerar como un decaimiento con tiempos de relajación variables en el tiempo.

Para describir la cinética de este fenómeno se ha utilizado ampliamente la ecuación de Avrami<sup>12</sup>, la cual no es del todo adecuada para describir la cristalización de polímeros, debido a que éstos presentan el efecto de "colas largas", o sea, llega un momento en que la cristalización se desarrolla a un ritmo muy lento. Tomando en cuenta el hecho de que en la cristalización térmica de polímeros existen dos tipos de cristalización, en el Capítulo IV se obtiene una función generalizada que describe el fenómeno, tanto para tiempos largos como para cortos. La función de Avrami se puede considerar como un caso especial de esta función

generalizada, y corresponde al caso en que se considere un solo tipo de cristalización.

## CAPITULO I

### FUNCIONES DE RELAJACION

Los diversos tipos de relajación en materiales complejos, entre ellos los polímeros, son el resultado de la contribución de varios procesos que ocurren simultáneamente. Dichos procesos están relacionados entre sí de una manera complicada, por lo que una descripción precisa de su dinámica molecular no es tarea fácil. Las funciones de relajación de esta clase de materiales difieren, a veces notablemente, de la función exponencial o tipo Debye, la cual describe generalmente sólo aquellos fenómenos relativamente simples, no acoplados y donde no hay de por medio una dinámica molecular cooperativa. En los intentos que se han hecho hasta ahora para describir estos procesos de relajación se han propuesto diversas funciones de distribución de tiempos de relajación. En este capítulo se presentan distintas funciones de relajación, algunas de las cuales muestran explícitamente una distribución de tiempos de relajación.

### 1.1 Relajación Exponencial y no Exponencial.

El proceso de relajación se observa en un sistema por un determinado periodo de tiempo cuando éste se encuentra en un estado de no equilibrio, produciéndose un cambio progresivo de sus propiedades hasta alcanzar el equilibrio. El caso más simple y conocido de relajación es aquel en el que solamente existe un único modo de relajación, manteniéndose constante el tiempo característico, de relajación o tasa de decaimiento,  $\tau$ , a lo largo de todo el proceso. La dinámica de un sistema con estas características obedecerá la ecuación diferencial

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = - \frac{\phi(t)}{\tau} , \quad (1.1)$$

donde  $t$  es el tiempo y  $\phi(t)$  es la función de relajación, que puede estar asociada a cambios en el volumen, la entalpia, la polarización, etc.

Cuando un proceso de relajación obedece (1.1) se dice que su función de decaimiento es exponencial o del tipo Debye (Debye la dedujo en sus trabajos sobre la teoría clásica de la relajación dieléctrica<sup>14,15</sup>) y tiene la siguiente forma:

$$\phi(t) = \phi_0 \exp(-t/\tau) , \quad (1.2)$$

que es universalmente conocida.

Por lo general, la ecuación (1.2) describe correctamente la dinámica de la relajación de un material cuando las moléculas de éste son simples y la interacción entre ellas se puede despreciar; suposición no aplicable en polímeros. Generalmente, en los materiales poliméricos no existe un modo único de relajación, por lo que su comportamiento difiere del descrito por (1.2) en la mayoría de los casos.

Ahora, suponiendo que existen  $N$  modos diferentes de relajación, la función de decaimiento del sistema estará dada por:

$$\epsilon(t) = \sum_{i=1}^N c_i \langle \langle \phi_i(t) \rangle \rangle, t \phi_i(t), \quad (1.3)$$

donde el subíndice  $i$  etiqueta a la función  $\phi_i$  y al coeficiente  $c_i$  de acuerdo al modo de relajación. En el caso más general los coeficientes  $c_i$  dependerán del tiempo, e incluso de las  $\phi_i (i=1,2,\dots,N)$ , lo cual implica que (1.3) sea una superposición de modos no independientes, o sea, que exista un acoplamiento entre ellos. Esto es lo que ocurre en un material complejo, porque sus moléculas reciben la influencia de su entorno inmediato: la dinámica de cada molécula depende en gran medida del estado en que se encuentren sus vecinas.

En el caso ideal de que se tratara de la relajación dieléctrica de un sistema compuesto por diversos tipos de

dipolos que no interactúan entre sí, la función de relajación (1.3) se reduciría a

$$g(t) = \sum_{i=1}^N \phi_{i0} \phi_i(t) = \sum_{i=1}^N \phi_{i0} \exp(-t/\tau_i), \quad (1.4)$$

donde las  $\phi_{i0}$  y  $\tau_i$  serían constantes.

Si la distribución de modos de relajación es continua, (1.4) se puede sustituir por:

$$g(t) = \int_0^{\infty} \rho(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau, \quad (1.5)$$

siendo  $\rho(\tau)$  la función de distribución de tiempos de relajación característicos del fenómeno. En el Capítulo II se utilizará ampliamente la expresión (1.5).

En general, como se indica en (1.3), la interacción entre los modos de relajación es apreciable, por lo que  $\phi_{i0}$  y  $\tau_i$ , en (1.4), serán funciones temporales. En este caso

$$g(t) = \sum_{i=1}^N a_i(t) \exp(-t/\tau_i(t)) \quad (1.6)$$

será la función de relajación del sistema.

En el Capítulo IV se considerará el proceso de cristalización en polímeros como un fenómeno de relajación, y ahí se presentará una ecuación del tipo (1.6).

Si se trata de una función de relajación del tipo de (1.6) con una distribución continua de tiempos característicos, el proceso de relajación quedará descrito por:



$$\epsilon(t) = \int_0^{\infty} \rho(\tau, t) \exp(-t/\tau) d\tau. \quad (1.7)$$

Es de importancia resaltar que la distribución de tiempos de relajación  $\rho(\tau)$ , que también se puede llamar espectro de tiempos de relajación o tiempos característicos, contiene la información física del problema, puesto que determina la naturaleza del fenómeno de relajación del sistema en particular.

Cuando

$$\rho(\tau) = \sum_{i=1}^N \phi_{i0} \delta(\tau - \tau_i),$$

se recupera la función de relajación (1.4).

Para un sistema complejo,  $\rho(\tau, t)$  puede resultar tal que la función de relajación  $\epsilon(t)$  sea totalmente diferente a la función tipo Debye, ecuación (1.2).

En este trabajo se estudiarán dos fenómenos totalmente diferentes entre sí en el campo de los polímeros, vistos ambos como procesos de relajación. El primero es el proceso de relajación de materiales poliméricos amorfos a una temperatura cercana a su temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . El otro es el proceso de cristalización térmica polimérica, el cual ocurre a una temperatura por debajo de su temperatura de fusión,  $T_m$ .

## 1.2 Relajación Polimérica Cerca de $T_g$

Experimentalmente se ha encontrado que la relajación de materiales poliméricos amorfos a temperaturas cercanas a  $T_g$  queda descrita adecuadamente por una función introducida originalmente por Kohlrausch<sup>11</sup> y utilizada posteriormente por Williams y Watts en el estudio de la relajación dieléctrico<sup>12</sup> (ver Capítulo II). Esta es una función empírica. Diversos autores<sup>9,10</sup> han propuesto determinados espectros de tiempos característicos para funciones de relajación, consistentes en una superposición de funciones de relajación exponenciales cuyo comportamiento es muy similar al de la función de relajación de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW). En el presente trabajo se utiliza también la idea de construir la función de relajación como una suma de funciones de relajación exponenciales, pero aquí el espectro de tiempos característicos se propone en base a ideas físicas, donde interviene la dinámica molecular del sistema. Como se verá más adelante, en la obtención de dicha función se supone que es válida la teoría de respuesta lineal en este caso. En el siguiente capítulo se estudia el caso de un polímero lineal amorfo. Se mostrará que esta nueva función de relajación está de acuerdo con los resultados experimentales.

### 1.3 El Proceso de Cristalización.

En la actualidad, para describir el proceso de la cristalización en polímeros se ha utilizado la bien conocida ecuación de Avrami<sup>15,17,18</sup>, la cual será discutida en el Capítulo IV. Se mostrará que dicha ecuación no describe el proceso en su totalidad en el caso en que se estudian macromoléculas.

En este trabajo se tomará en cuenta el hecho de que en la cristalización de polímeros existen dos procesos, que se denominarán cristalización primaria y cristalización secundaria, cuyas dinámicas son muy diferentes entre sí. Con estas ideas en mente, se propone una nueva fórmula para describir el proceso de cristalización en polímeros, la cual es del tipo de la ecuación (1.8). Esta nueva fórmula reproduce aspectos relevantes observados experimentalmente; tal como es el efecto de "colas largas" en el proceso de cristalización polimérica. Cuando el proceso de cristalización se extiende por periodos de tiempo muy largos se dice que se presenta el efecto de colas largas.

## CAPITULO II

### DINAMICA MOLECULAR DE POLIMEROS LINEALES AMORFOS A TEMPERATURAS CERCANAS A $T_g$ .

La viscosidad de un material polimérico amorfo cuya temperatura sea mayor a su temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , aumentará al disminuir la temperatura, o bien, al incrementarse la presión. Las moléculas del material experimentan diversos reacomodos cuando se llevan a cabo variaciones de la temperatura o de la presión; estos reacomodos producen relajaciones o cambios en el material. Al disminuir la temperatura de éste, los tiempos de relajación se incrementan. Cerca de  $T_g$ , las variaciones con la temperatura de los tiempos de relajación o de las propiedades dinámicas son en extremo notorias. Si la temperatura del material se hace descender a un ritmo rápido comparado con el tiempo de relajación promedio del material, de tal manera que la temperatura final de éste sea cercana a  $T_g$ , se producirá un polímero vítreo. Este polímero vítreo es un sólido amorfo que no está en equilibrio, y si se le mantiene a una temperatura constante cercana a  $T_g$ , su volumen relajará hacia un valor de equilibrio; si la temperatura es bastante menor que  $T_g$ , los tiempos de relajación se vuelven extremadamente grandes.

Este estado de no equilibrio puede ser estudiado desde dos enfoques diferentes. Uno de ellos consiste en el examen de los procesos dependientes del tiempo que describen la aproximación hacia el equilibrio bajo la influencia de un agente perturbativo, el cual puede consistir en la aplicación de alguna fuerza externa constante o periódica sobre el material o en un rápido cambio producido en las variables de estado del sistema. Estudios de relajaciones dieléctricas, mecánicas, volumétricas o de la entalpia son ejemplos típicos.

El otro enfoque es el denominado cuasi-estacionario o cuasi-termodinámico, el cual implica experimentos rápidos, donde no se observan los procesos de relajación viscoelástica. A este último enfoque pertenecen los procesos descritos en este capítulo y el siguiente.

Como se apuntó en el Capítulo I, generalmente los procesos de relajación en polímeros amorfos a una temperatura cercana a su temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , no son descritos adecuadamente por una función exponencial o del tipo Debye, sobre todo cuando se trata de tiempos largos de relajación. Este comportamiento no exponencial se ha descrito por la función empírica de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), la cual está dada por<sup>2.11.12</sup>

$$\xi(t) = \alpha \exp[-(t/\tau)^\beta], \quad (2.1)$$

donde  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\tau$  son parámetros de ajuste, constantes en el tiempo.

Diversos autores<sup>4,8,10,12</sup> han propuesto una relación entre  $\xi(t)$  y una determinada función de distribución de tiempos de relajación,  $\rho(\tau)$ , que en general se puede expresar como:

$$\xi(t) = \int_0^{\infty} \rho(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau \quad (2.2)$$

Es de notarse que si  $\rho(\tau)$  es una función conocida, entonces queda determinada  $\xi(t)$ , y viceversa. En efecto, en principio es posible obtener  $\rho(\tau)$  como la transformada integral de  $\xi(t)$ <sup>4,20,21</sup>. Sin embargo, para que sea posible esta transformación son necesarias curvas experimentales largas y continuas, para lo cual se requiere la obtención de datos bastante precisos y tomados a intervalos pequeños de tiempo durante largos periodos, lo cual, desde un punto de vista experimental plantea serios problemas en el caso de materiales vítreos<sup>4</sup>. Aun en el caso analítico en que se ha obtenido una función de distribución  $\rho(\tau)$  a partir de una  $\xi(t)$  conocida, no se le ha dado un significado físico claro<sup>18</sup>.

En este trabajo el enfoque será diferente; aquí se introduce una nueva función de distribución de tiempos característicos que toma en cuenta la polidispersidad del mate-

rial polimérico, así como la dinámica colectiva de sus moléculas. A partir de esta función de distribución, se propone una función de relajación que describe el comportamiento de la función de correlación de las fluctuaciones de la densidad.

La razón principal de estudiar esta función de correlación es el hecho de que los procesos que gobiernan las fluctuaciones en el sistema son los mismos que determinan la respuesta de éste ante una perturbación exterior; existe una equivalencia entre estas fluctuaciones espontáneas y la respuesta lineal del sistema<sup>22,23</sup>. Para esto último es necesario que la perturbación sea pequeña, de tal manera que sea válida la teoría de respuesta lineal<sup>22,23</sup>.

La función de relajación propuesta se compara con resultados experimentales en el siguiente capítulo.

## 2.1 Funciones de Distribución de Fracciones de Pesos Moleculares.

En esta sección se presenta la función de distribución de pesos moleculares para un polímero lineal. Esta función se utilizará en la siguiente sección para la obtención del espectro de tiempos característicos que se propone en el presente trabajo.

Es bien conocido que todos los materiales poliméricos sintéticos, y la mayoría de los naturales, no están formados por conglomerados de macromoléculas de igual peso molecular, sino que más bien existe una distribución de pesos moleculares<sup>19,24</sup>. Esto se conoce como polidispersidad.

Considérese un polímero lineal formado por un solo tipo de monómero o unidad estructural. Desde luego, estos monómeros son bivalentes. La longitud y el peso de cada molécula será proporcional al número de unidades estructurales de que conste; este número se denomina por  $x$  y se conoce como grado de polimerización.  $x$  depende de las condiciones de la polimerización.

Para obtener la función de distribución de fracciones de pesos moleculares es necesario conocer la probabilidad de que a un monómero cualquiera se le una otro monómero en uno de sus extremos durante el proceso de polimerización; esta



probabilidad se denota por  $p$ .

Siguiendo un desarrollo sencillo se puede obtener dicha función de distribución para el caso de un polímero lineal, la cual está dada por<sup>24</sup>:

$$w(x) = x(1-p)^2 p^{x-1} . \quad (2.3)$$

Como la función  $w(x)$  está normalizada, entonces la fracción de macromoléculas del material cuyo número de unidades estructurales se encuentre entre  $x_1$  y  $x_2$  será:

$$\int_{x_1}^{x_2} w(x) dx .$$

En la figura 2.1 se muestran diversas curvas de  $w(x)$  contra  $x$  para distintos valores de  $p$ , donde  $p$  es la probabilidad.

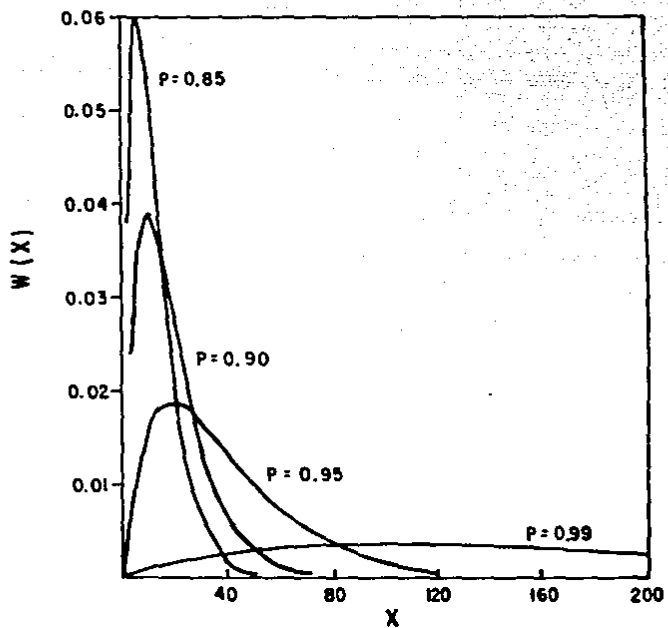


FIG. 2.1 : FUNCIONES DE DISTRIBUCION DE FRACCIONES DE PESOS MOLECULARES PARA DISTINTOS VALORES DE  $P$ .

## 2.2 Funciones de Distribución de Tiempos de Relaxación.

En la presente sección se propone una nueva función de distribución de tiempos característicos,  $\rho(\tau)$ , la cual se utilizará posteriormente para obtener una función de decaimiento que describa la relajación de las fluctuaciones de densidad de una muestra de material constituida por un polímero lineal amorfo. La característica importante de esta formulación es que toma en cuenta tanto la polidispersidad del material como la dinámica colectiva entre sus moléculas. Es importante recordar, además, que el material se encuentra en un estado cuasi-estacionario. Por el momento, no se considerará la relajación debida a los movimientos intramoleculares, originados por los grados de libertad internos.

Quando un sistema se encuentra en un estado de equilibrio, éste o una porción de él puede ser descrito por alguna variable física, la cual puede ser su densidad,  $\Delta(t)$ . Sin embargo, el valor de  $\Delta(t)$  no permanece constante en el tiempo, sino que fluctúa alrededor de un valor promedio,  $\Delta_0$ . Se puede definir la fluctuación de  $\Delta$  a un tiempo  $t$  como  $\delta\Delta(t) = \Delta(t) - \Delta_0$ . Si se promedia el valor de  $\delta\Delta^2$  sobre un ensamble, se obtiene la fluctuación media, dada por  $\langle \delta\Delta^2 \rangle^{1/2}$ . Ahora

bien, si se supone que  $\delta\Delta$  es mucho mayor que  $\langle\delta\Delta^2\rangle^{1/2}$  (como ocurre cuando se tiene un rápido enfriamiento de un material amorfo a una temperatura cercana a  $T_g$ ), entonces se dice que el sistema se encuentra en un estado de "equilibrio parcial"<sup>23</sup>, el cual queda caracterizado por una densidad  $\Delta_{ep}$ . Como el tiempo de relajación asociado al establecimiento del equilibrio parcial se supone mucho menor que el que se requiere para que se alcance el valor de equilibrio,  $\Delta_0$ , se puede considerar que  $\Delta(t)$  fluctúa alrededor de  $\Delta_{ep}$ <sup>23</sup>. Un sistema cuyas variables de estado fluctúan alrededor de un valor de equilibrio parcial se denomina como cuasi-estacionario, y, como se apuntó al principio de este capítulo, los procesos de relajación para polímeros vítreos considerados en este trabajo pertenecen a un sistema en un estado cuasi-estacionario.

Si las fluctuaciones son relativamente pequeñas, entonces se puede establecer la siguiente relación para la función de correlación<sup>23</sup>:

$$\langle\delta\Delta(t)\delta\Delta(0)\rangle = e^{-t/\tau},$$

donde  $\tau$  es un tiempo de relajación característico, el cual depende de las propiedades y de las condiciones del material.

Al suponer que las desviaciones del equilibrio son pequeñas, de tal manera que sea aplicable la teoría de res-

puesta lineal, el estudio de estas correlaciones adquiere gran importancia, ya que los procesos que gobiernan las fluctuaciones espontáneas son los mismos que determinan la respuesta del sistema al ser perturbado por un potencial externo, y la función de respuesta puede ser expresada directamente en términos de las funciones de correlación<sup>22,23</sup>. La teoría de respuesta lineal está enfocada a describir el cambio en las variables dinámicas de un sistema cuando éste ha sido perturbado por un agente externo; a primer orden en la desviación del equilibrio, la función de respuesta del material puede ser caracterizada por la función de correlación<sup>22,23</sup>.

Una consideración importante en este trabajo es el hecho de que no existe un único modo de relajación; esta es la razón por la que se introduce una distribución de tiempos de relajación en base a la polidispersidad y a la dinámica de las moléculas.

Considérese un material constituido por un polímero lineal amorfo (o sea, sus moléculas no tienen la suficiente regularidad como para cristalizar) que se encuentra a una temperatura mayor que  $T_g$ . Cada cadena polimérica presenta complicados movimientos en un medio formado por un complejo enmarañamiento (entanglement) y enganchamiento (engagement)

de otras macromoléculas. Por supuesto, los valores de los tiempos característicos del material dependerán de esta complicada dinámica colectiva.

En los últimos años, para describir la dinámica colectiva de las cadenas poliméricas se ha utilizado el modelo de reptación con bastante éxito<sup>19,20-22</sup>. La suposición fundamental de este modelo es que se puede considerar a dicha dinámica como equivalente a la mostrada en la figura 2.2: el efecto del enmarañamiento y enganchamiento de las demás cadenas vecinas es confinar a cada cadena a moverse en un tubo de diámetro  $d_p$ . Se supone que los tiempos asociados al movimiento de una cadena a lo largo del tubo son cortos comparados con aquéllos correspondientes a la dinámica del medio circundante. Por lo tanto, el movimiento principal será el "arrastré" a lo largo del tubo, y de ahí el nombre de reptación<sup>23</sup>.

De acuerdo al modelo de reptación, existe una relación de proporcionalidad para un material formado por moléculas cuyo grado de polimerización sea  $x$ , la cual está dada por

$$\tau \propto x^3. \quad (2.4)$$

donde  $\tau$  es el tiempo de relajación característico del material. Experimentalmente, sin embargo, se ha observado que<sup>24-25</sup>

$$\tau \propto x^{3.4}. \quad (2.5)$$

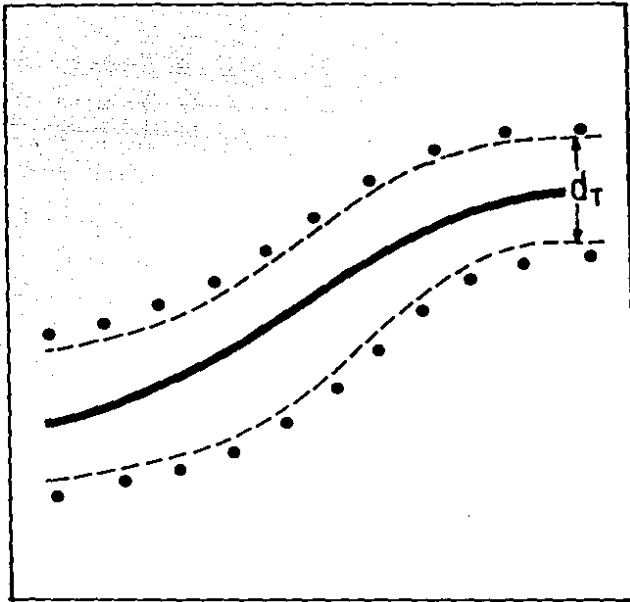


FIG. 2.2 - REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL MODELO DE REPTACION .

En este trabajo esta relación será expresada en forma genérica por:

$$\tau \propto N^l, \quad (2.6)$$

donde  $l$  es un número positivo que refleja la naturaleza de la dinámica colectiva de las macromoléculas, y se denominará "exponente de interacción", definición que se justificará más adelante.

La relación (2.6) refleja el hecho de que la resistencia del medio al movimiento de las cadenas aumenta al aumentar la longitud de éstas.

La relación (2.6) se aplica al caso monodisperso, en el cual el grado de polimerización de las macromoléculas del material es idéntico para todas ellas. Sin embargo, en general existe una distribución de pesos moleculares de la forma (2.3); por lo que debe existir también una distribución de tiempos de relajación.

Como primer paso, se considerarán en el fenómeno de relajación sólo los movimientos globales de las moléculas, por lo que no se tomarán en cuenta sus movimientos estructurales internos, como pudieran ser los movimientos de cadenas laterales; ellos se considerarán más adelante.

La idea central de este trabajo es considerar que exis-



ten distintos modos de relajación en un material asociados a los diversos grados de polimerización de sus cadenas; además, cada uno de estos modos de relajación tendrá asociado, un tiempo de decaimiento característico. Así, se propone que cada tiempo característico asociado a un modo de relajación esté relacionado con un determinado grado de polimerización por medio de:

$$\tau_x = \tau_\alpha x^l. \quad (2.7)$$

donde  $\tau_\alpha$  es una constante con respecto al tiempo y a  $x$ , pero que depende de la temperatura del material. De esta manera, de acuerdo a (2.3), existe una distribución de tiempos de relajación  $\rho(\tau_x)$  dada por:

$$\rho(\tau_x) = v(x) \frac{dx}{d\tau_x}. \quad (2.8)$$

De acuerdo a (2.7):

$$\rho(\tau_x) = \frac{(1-p)^2}{2\tau_\alpha^{2/l}} \tau_x^{(2-u)/l} p^{l[(\tau_x/\tau_\alpha)^{1/l}-1]}. \quad (2.9)$$

Además,

$$\int_0^{\infty} \rho(\tau_x) d\tau_x = 1.$$

De esta manera se ha obtenido una nueva función de distribución de tiempos de relajación en la cual intervienen

la polidispersidad, a través del parámetro  $p$  (ver ecuación (2.3)), y la dinámica colectiva de las moléculas, a través del exponente de interacción,  $l$  (ver ecuación (2.8)).

Si se piensa en un conglomerado de cadenas, entre las cuales no exista ni enmarañamiento ni enganchamiento, se les puede considerar como partículas puntuales, y su dinámica será la misma que la de las partículas suspendidas en una solución diluida (recordar que aún no se consideran grados de libertad internos). En este caso su velocidad cuadrática media estaría dada por:

$$\overline{v_m^2} = \frac{3k_B T}{m},$$

donde  $T$  es la temperatura,  $m$  la masa partícula y  $k_B$  la constante de Boltzmann. Considerando que

$$\tau_m \sim 1/\sqrt{\overline{v_m^2}}^{1/2},$$

entonces,

$$\tau_m \sim m^{1/2},$$

o sea,

$$\tau_m \sim \chi^{1/2},$$

y  $l=1/2$ . Hay que tener presente que en este caso ideal no

afecta el hecho de que la cadena esté extendida o, bien, enroscada en sí misma; o sea, la resistencia que el medio presenta a la molécula no depende de la conformación de ésta. Por eso, en el caso real en que el sistema consista en una solución polimérica, aunque sea muy diluida, se tendrá que:

$$\tau_x \sim x^l, \quad \text{con } l > 1/2.$$

Si la interacción entre las macromoléculas aumenta (vía enmarañamiento y encadenamiento), aumentará también el coeficiente de interacción,  $l$ ; de ahí la definición de este parámetro. Como se dijo, se han reportado valores experimentales cercanos a  $l=3.4$ .

Con los casos aquí presentados y aquellos que aparecen en la literatura, se puede construir la siguiente tabla, en la que aparecen los diversos valores para la  $l$ , de acuerdo al modelo o sistema físico a que corresponda.

$l$	MODELO O SISTEMA FISICO
0	Material en el que existe un único modo de relajación.
$1/2$	Sistema formado por partículas puntuales, sin interacción entre ellas.
$3/2$	Valor experimental para soluciones poliméricas; Modelo de Zimm <sup>10</sup> .
2	Modelo de Rouse <sup>10</sup> .

3	Valor para el modelo de reptación.
3.4	Valor experimental para polímeros viscosos de alto peso molecular.

Los parámetros que determinan la forma de  $\rho(\tau_m)$  son  $l$ ,  $p$  y  $\tau_m$ , los cuales dependen de la dinámica molecular, de la distribución de pesos moleculares y de la temperatura, respectivamente. En la figura 2.3 se muestran diversas funciones de distribución de tiempos de relajación correspondientes a distintas distribuciones de pesos moleculares, determinadas por  $p$  (ver sección 2.1), cuando  $\tau_m = 10^{-6}$  seg y  $l=2$ . Se puede ver en la tabla que este valor para el exponente de interacción se sitúa entre el valor experimental dado para algunas soluciones poliméricas y el valor teórico para el modelo de reptación.

Como consecuencia de la polidispersidad y de la intrínca dinámica cooperativa de los polímeros, se espera que el coeficiente de interacción,  $l$ , tenga valores mayores que  $1/2$  para cualquier situación real. Mientras mayor es el valor de  $l$ , la función  $\rho(\tau_m)$  es más extendida, tal y como se muestra en la figura 2.4.

En apoyo a las ideas expuestas en esta sección, se pueden citar dos artículos de Inanishi et al.<sup>24,25</sup>, donde se muestra claramente que un ensanchamiento de la distribución

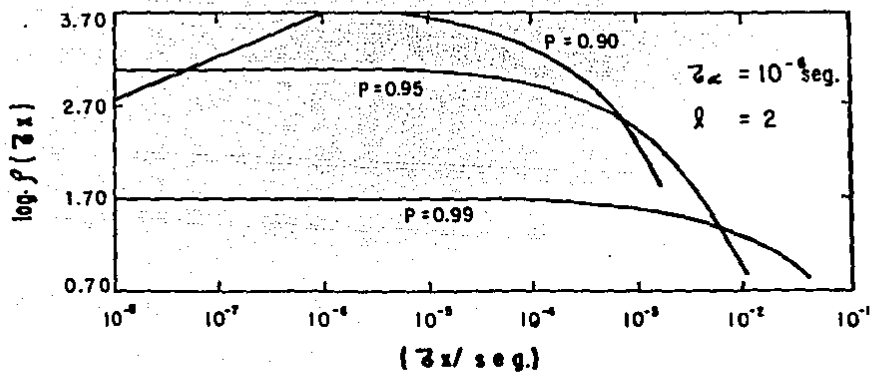


FIG. 2.3.-FUNCIONES DE DISTRIBUCION DE LOS TIEMPOS DE RELAJACION PARA DISTINTOS VALORES DE P.

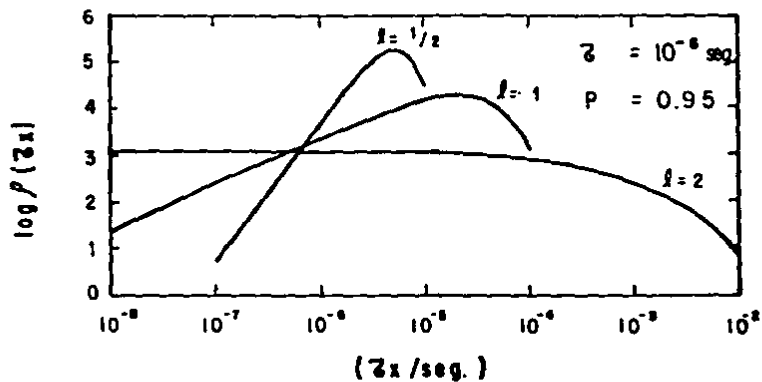


FIG. 2.4.-FUNCIONES DE DISTRIBUCION DE LOS TIEMPOS DE RELAJACION PARA DISTINTOS VALORES DE  $\beta$ .

de pesos moleculares se refleja en un ensanchamiento de la distribución de tiempos de relajación; la relación que existe entre estas dos funciones de distribución se muestra explícitamente en este trabajo en la ecuación (2.8).

### 2.3 Funciones de Relajación sin Considerar Grados de Libertad Internos.

Se obtienen las funciones de relajación de acuerdo a (2.9) y se estudian sus características y sus dependencias con los diversos parámetros, no tomando en cuenta los grados de libertad internos de las cadenas. Estas nuevas funciones de relajación propuestas que toman en cuenta la polisperxidad y la intrincada dinámica de los polímeros describen relajaciones isotérmicas, para lo cual se ha utilizado con anterioridad la función empírica de KWW.

Si no se consideran los movimientos internos de las macromoléculas y sólo se toma en cuenta su movimiento global, entonces la función de decaimiento estará dada por la siguiente función normalizada:

$$\bar{\alpha}(t) = \int_0^{\infty} \rho(\tau_x) \exp\left[-\frac{t}{\tau_x}\right] d\tau_x. \quad (2.10)$$

que depende de manera directa de los parámetros  $p$  y  $l$ , y cuya función de distribución,  $\rho(\tau_x)$ , está dada explícitamente por (2.9). Es importante recalcar que  $p$  define la distribución de pesos moleculares;  $l$ , la interacción entre las ma-

macromoléculas y, como se verá más adelante,  $\tau_{\alpha}$  da la dependencia con la temperatura:  $\tau_{\alpha} = \tau_{\alpha}(T) \times l$ .

En la figura 2.5 se muestran gráficas de la función de relajación (2.10) para distintos valores de la probabilidad  $p$ , cuando  $\tau_{\alpha} = 0.001$  seg y  $l = 3.0$ . Mientras menor es  $p$ , la polidispersidad es menor y el material relaja más rápido.

En la figura 2.6 lo que se ha variado es el exponente de interacción,  $l$ , manteniendo  $\tau_{\alpha}$  y  $p$  constantes. Aquí, la diferencia entre las diversas curvas es más notoria que en la figura 2.5. Otra manera conveniente y acostumbrada de presentar estos datos es graficar  $\log(-\ln \theta)$  contra  $\log(t)$ , como se muestra en la figura 2.7, donde se utilizan los mismos valores que en la figura 2.6. En este tipo de gráfica, la función KWW, ecuación (2.1), aparece como una recta de pendiente  $\beta$ ; la función de Debye es una recta a  $45^{\circ}$ , ya que en este caso  $\beta = 1$ . Así, se puede observar que la  $\beta$  de las distintas curvas varía al variar  $l$ , lo cual corresponde a considerar distintos modos de interacción entre las macromoléculas (figura 2.7). Esto es de esperarse, ya que como se muestra gráficamente en la figura 2.4, al aumentar  $l$  se ensancha el espectro de tiempos de relajación, produciéndose así un decremento de la pendiente  $\beta$ , como ha sido apuntado con anterioridad<sup>2-6</sup>. Experimentalmente se han obtenido para materiales complejos valores de  $\beta$  que van desde 0.3 a 0.7, aproximadamente.



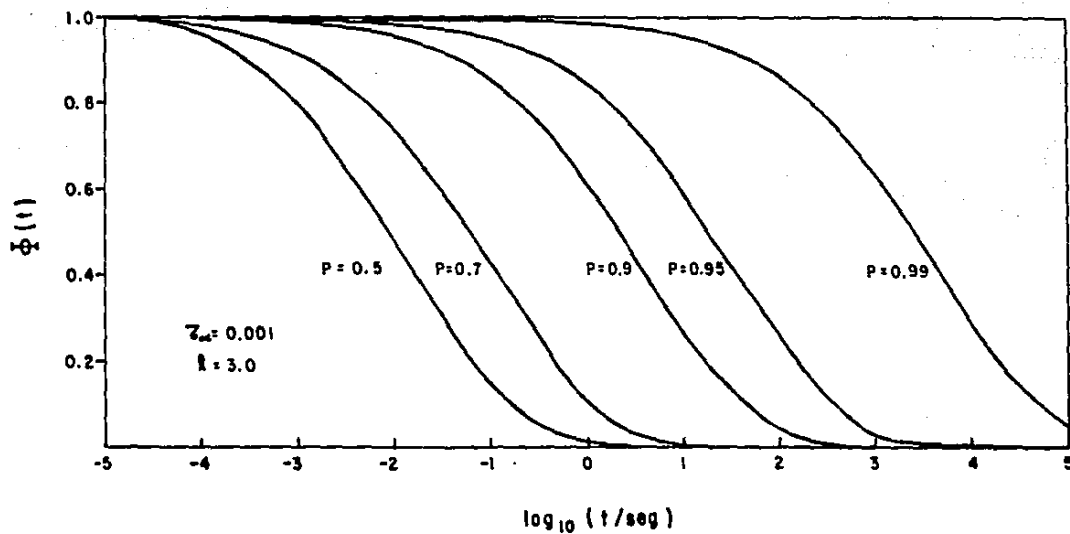


FIG. 2.5 - FUNCIONES DE RELAJACION PARA DISTINTOS VALORES DE P, DE ACUERDO A ( 2.10 ).

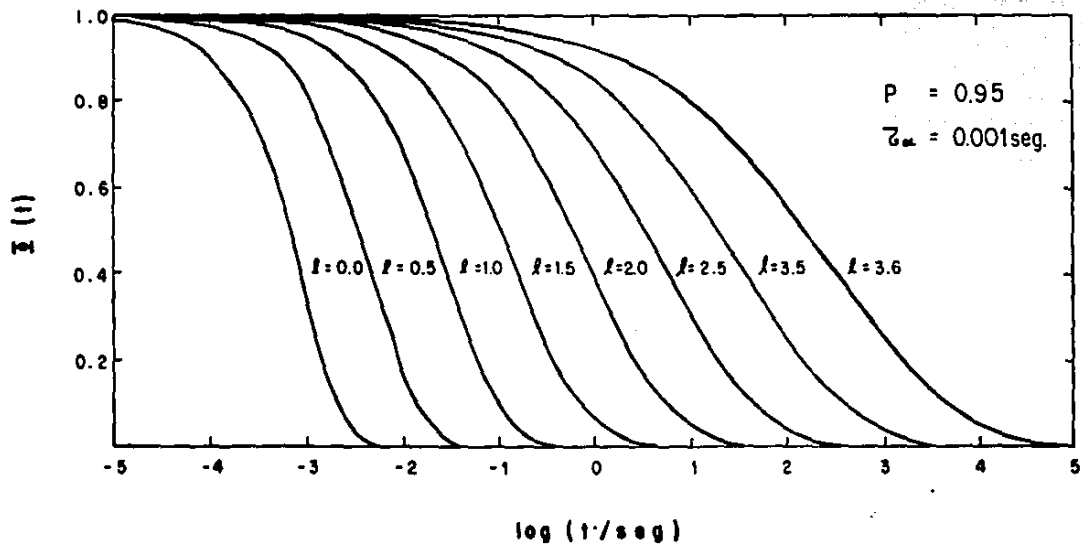


FIG. 2.6.- FUNCIONES DE LA RELAJACION PARA DISTINTOS VALORES DE  $\lambda$

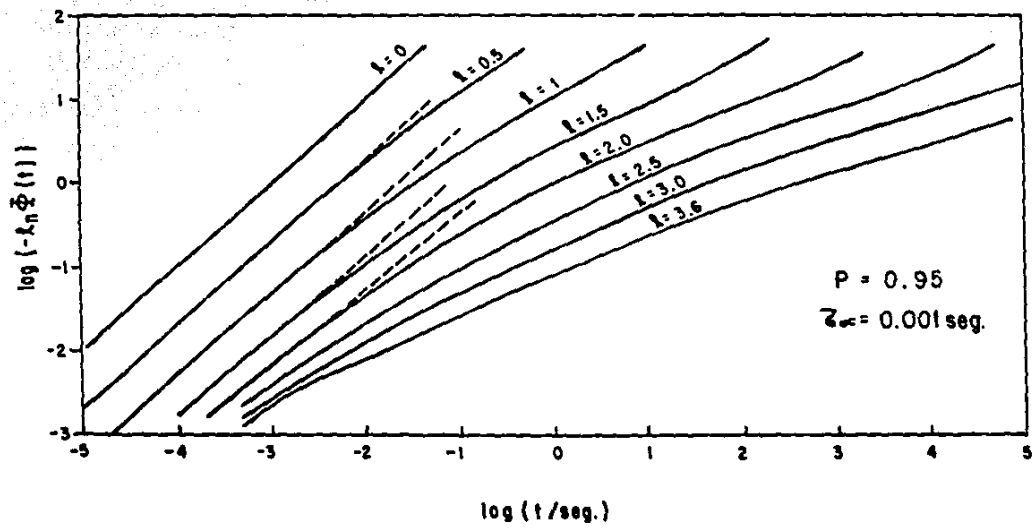


FIG 2.7 - FUNCIONES DE RELAJACION PARA DISTINTOS VALORES DE  $\lambda$ .

Es importante resaltar que aun en el caso polidisperso en que se desprecia la dinámica colectiva entre las cadenas ( $l=1/2$ ), la curva se comporta como una función KWW para tiempos largos de relajación (figura 2.7). Esto quiere decir que la polidispersidad del polímero juega un papel importante en el proceso de relajación, tal y como lo apuntan Sheu et al<sup>50</sup>.

Al encontrar las pendientes  $\beta$  promedio para las curvas de la figura 2.7, considerando la parte de la curva que va desde  $\phi(t)=0.9$  a  $\phi(t)=0.1$  (o lo que es lo mismo, de  $\log(-\ln\phi)=-0.977$  a  $\log(-\ln\phi)=0.362$ ), se obtiene la dependencia de  $\beta$  con  $l$ , la cual se muestra en la figura 2.8. Esta figura muestra de manera muy ilustrativa la dependencia de dicha pendiente  $\beta$  (parámetro ampliamente manejado por teóricos y experimentales) con el modo de interacción entre las moléculas (caracterizado por el exponente de interacción,  $l$ ). El caso de decaimiento tipo Debye ( $\beta=1$ ) aparece como un caso especial de relajación, cuando  $l=0$  y todas las macromoléculas relajan de igual manera.

Varias de las curvas de la figura 2.7 ( $l=1/2, 1, 1.5, 2$ ) podrían ser descritas como compuestas por dos modos discretos de relajación: uno rápido, dado por

$$\phi_1 = \exp(-t/\tau_1).$$

y otro lento, descrito por un decaimiento tipo KWW:

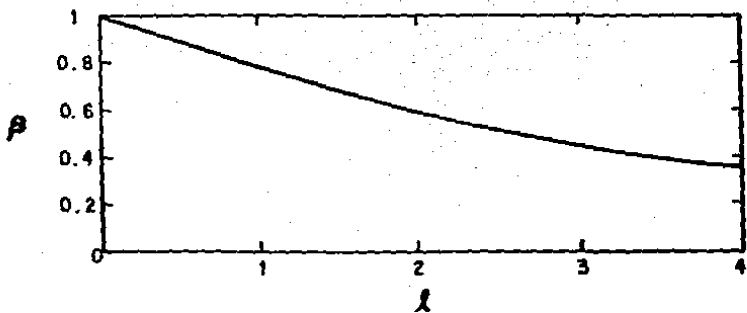


FIG. 2.8.-DEPENDENCIA DE LA PENDIENTE  $\beta$  CON  $l$

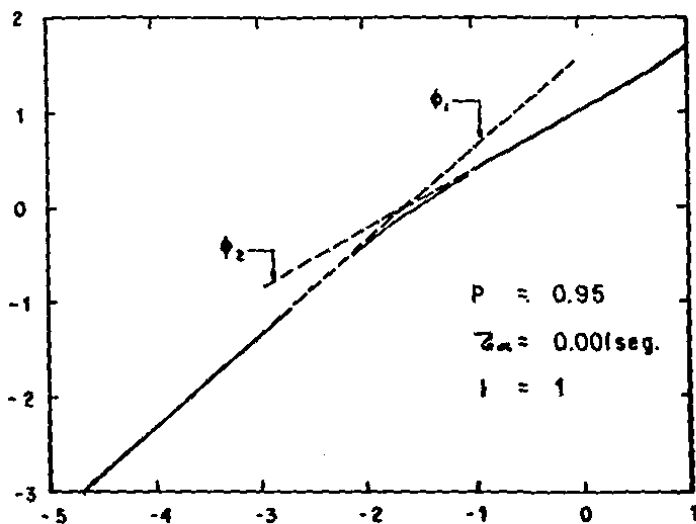


FIG. 2.9.-APROXIMACION DE UNA ISOTERMA CON  $\phi_1$   
 y  $\phi_2$ , DONDE:  $\tau_1 = 0.21$  seg.,  $\tau_2 = 0.29$  seg.  
 Y  $\beta = 0.83$

$$\phi_2 = \exp[-(t/\tau)^{\beta}] .$$

Esto es precisamente lo que se ha observado experimentalmente en algunos estudios realizados con poliestireno atáctico<sup>20</sup>, como se mostrará en el siguiente capítulo. Esta relajación queda bien descrita por

$$g(t) = \begin{cases} \exp(-t/\tau_1), & \text{para } t \leq t^M, \text{ y} \\ \exp[-(t/\tau_2)^{\beta}], & \text{para } t > t^M, \end{cases} \quad (2.11)$$

como se muestra en la figura 2.9.

En este caso los dos tipos de comportamiento se obtienen a partir de una suma de funciones exponenciales simples, ecuación (2.10), cuya distribución de tiempos característicos está dada por (2.9).

## 2.4 Relajación $\alpha$ y Relajación $\beta$ .

En esta sección se consideran los grados de libertad internos de las cadenas poliméricas, los cuales son responsables de la relajación  $\beta$ , relevante en la región de transición vítrea.

El siguiente paso en complicación para obtener una formulación más realista es considerar los grados de libertad internos de las macromoléculas. Hasta aquí, se ha considerado solamente el movimiento global de las moléculas, considerándolas carentes de estructura interna cuando se ha tratado el aspecto de los tiempos característicos; pero es bien sabido que los detalles de la estructura interna de las moléculas poliméricas también contribuyen en los procesos de relajación, como se ha mostrado en innumerables estudios<sup>5, 6, 12, 27-41</sup>. Se considera en este trabajo que existen dos tipos de relajación: la relajación  $\alpha$  y la relajación  $\beta$ <sup>5, 27, 41</sup>.

La relajación  $\alpha$  se debe a los desplazamientos y rotaciones de la cadena principal de la molécula polimérica, sin tomar en cuenta los movimientos y reacomodos de las cadenas laterales (side-chains), ni las modificaciones conformacionales de la propia cadena principal; o sea, en la relajación

$\alpha$  no interviene la estructura (las dos secciones anteriores trataron exclusivamente sobre esta relajación). La relajación  $\alpha$  tiene lugar para temperaturas mayores a la temperatura denominada de transición vítrea,  $T_g$ , porque se ha considerado que a temperaturas menores cesa el movimiento responsable de esta relajación. Sin embargo, es importante apuntar aquí que más adelante se considerará una región de transición vítrea (RTV) en lugar de una temperatura específica  $T_g$ ; los movimientos responsables de la relajación  $\alpha$  cesan para temperaturas menores a las temperaturas de la RTV.

La relajación  $\beta$  se debe a varios factores: i) los procesos de reorientación de las cadenas laterales (side-chains), ii) oscilaciones torcionales de la cadena principal, y a iii) mecanismos rotacionales de segmentos de la cadena principal (procesos de crankshaft)<sup>37-41</sup>.

La relajación  $\beta$  se lleva a cabo para temperaturas tanto mayores como menores que las temperaturas de la RTV; pero para temperaturas mayores a las de la RTV esta relajación no tiene relevancia<sup>3-4,9</sup>, ya que queda encubierta por los movimientos globales de las macromoléculas.

De acuerdo a resultados experimentales<sup>4</sup>, se puede considerar que el proceso de relajación  $\beta$  queda descrito correctamente por una función exponencial o del tipo Debye (a pesar de que en esta relajación intervienen varios proce-



tos). Como se verá, este hecho se ha observado en procesos de relajación efectuados a temperaturas menores a las de la RTV. Así, este proceso quedará descrito por la siguiente función:

$$\phi_{\beta}(t) = \exp(-t/\tau_{\beta}), \quad (2.12)$$

la cual se ha normalizado y donde  $\tau_{\beta}$ , que es el tiempo característico promedio de la relajación  $\beta$ , depende de la temperatura. Es importante tener en mente que (2.12) solamente describe parte del proceso: el que depende de los movimientos conformacionales de las macromoléculas.

Por otra parte, para describir la relajación  $\alpha$  es claro que se debe utilizar la ecuación (2.10), la cual no toma en cuenta la estructura intrínseca de las moléculas. Entonces,

$$\phi_{\alpha}(t) = \int_0^{\infty} \rho(\tau_x) \exp\left[-\frac{t}{\tau_x}\right] d\tau_x, \quad (2.13)$$

la cual también está normalizada, y donde

$$\rho(\tau_x) = w(x) \frac{dx}{d\tau_x},$$

con  $w(x)$  definida por (2.3) y  $\tau_x = \tau_{\alpha} x^l$ .

Si se define el parámetro  $f$  como la fracción del proceso de relajación,  $\phi(t)$ , que corresponde a la relajación  $\alpha$ , se tiene que

$$\phi(t) = \phi(t, f) = f\phi_{\alpha}(t) + (1-f)\phi_{\beta}(t)$$

$$= f \int_0^{\infty} \rho(\tau_x) \exp\left[-\frac{t}{\tau_x}\right] d\tau_x + (1-f) \exp(-t/\tau_\beta). \quad (2.14)$$

El parámetro  $f$  dependerá de la temperatura y  $0 \leq f \leq 1$ .

En la RTV los movimientos globales de las cadenas, responsables de la relajación  $\alpha$ , empiezan a ser cada vez más restringidos y lentos al disminuir la temperatura; por lo que es de esperarse que para ciertas temperaturas

$$\tau_\beta < \langle \tau \rangle_\alpha.$$

donde  $\langle \tau \rangle_\alpha$  es el tiempo característico promedio de la relajación  $\alpha$ , definido por:

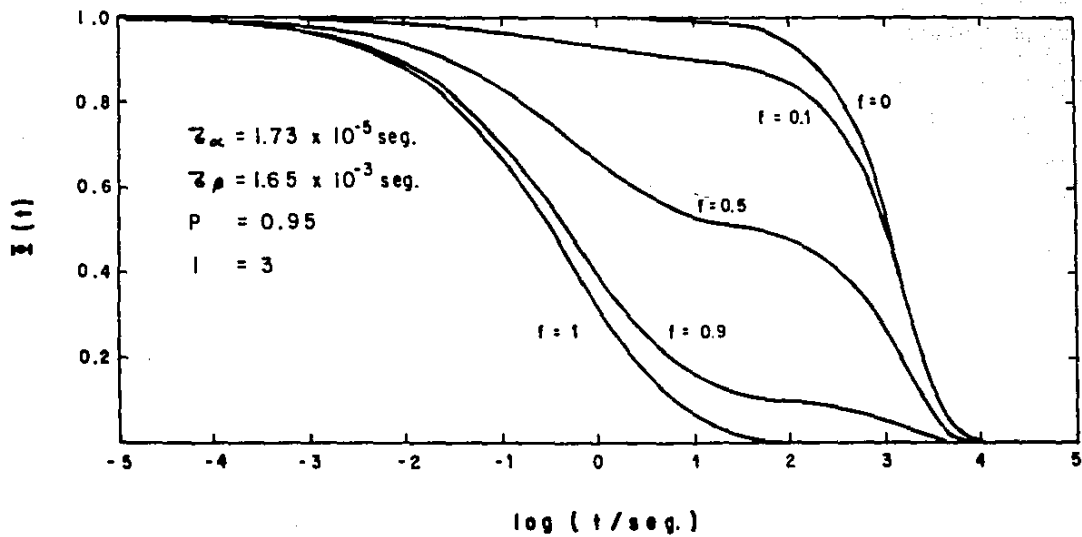
$$\ln \langle \tau \rangle_\alpha = \int_0^{\infty} \rho(\tau_x) \ln \tau_x d\tau_x. \quad (2.15)$$

de acuerdo a (2.13).

En las figuras 2.10 y 2.11 se muestran diversos procesos de relajación de acuerdo a la función (2.14) para distintos valores de  $f$ , cuando  $\tau_\alpha = 10^{-8}$  seg.,  $\tau_\beta = 10^{-8}$  seg.,  $p=0.05$  y  $l=3$ .

En las gráficas de las figuras 2.12 y 2.13 se varió el tiempo característico promedio de la relajación  $\beta$ ,  $\tau_\beta$ .

Como se puede apreciar, la introducción de los parámetros  $f$  y  $\tau_\beta$  ha incrementado de manera considerable las formas posibles para la función de relajación  $\rho(t)$ , y lo más importante: estos dos parámetros tienen un claro significado físico;  $f$  es la fracción del proceso correspondiente a la



**FIG. 2.10.- COMPORTAMIENTO DE LA FUNCION DE RELAJACION ( 2.14 )  
 AL VARIAR  $f$ .**

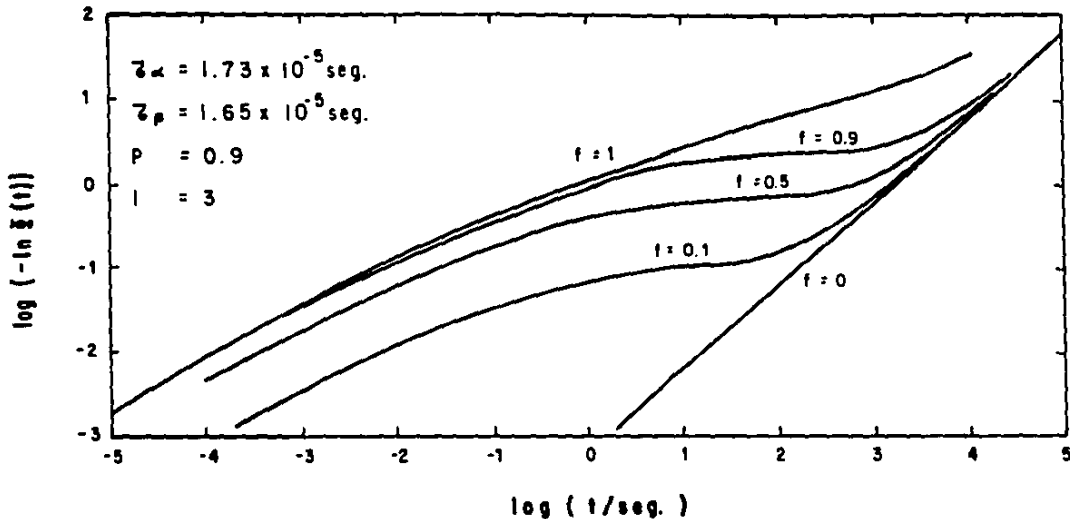


FIG. 2.11.- COMPORTAMIENTO DE LA FUNCION DE RELAJACION (2.14) AL VARIAR  $f$

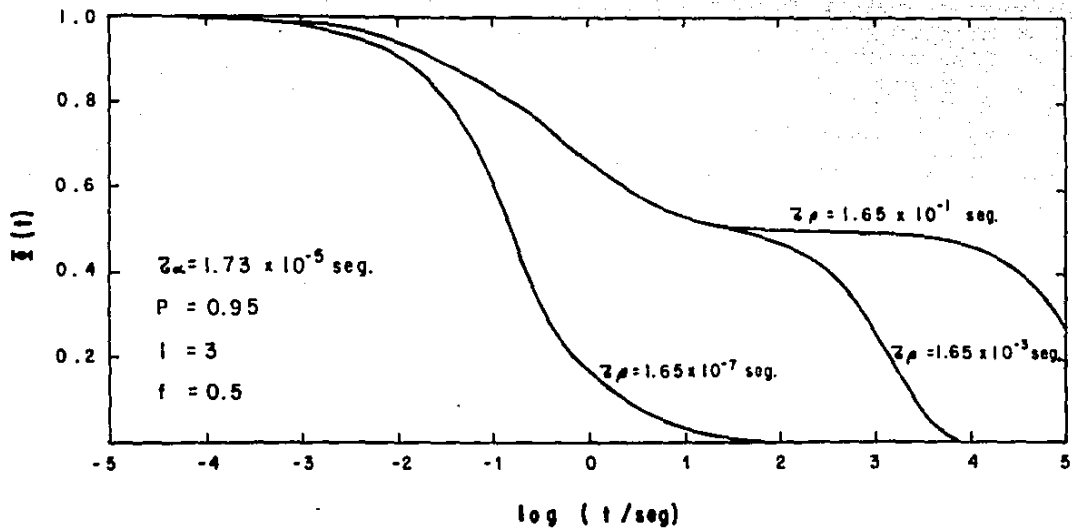


FIG. 2.12.- COMPORTAMIENTO DE LA FUNCION DE RELAJACION (2.14) AL VARIAR  $\tau_{\rho}$

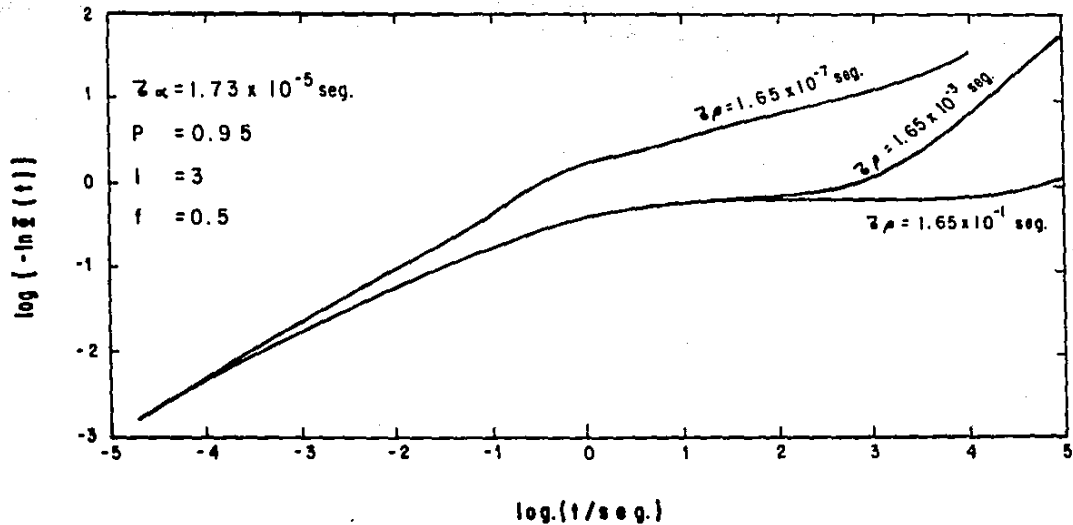


FIG. 2.13.- COMPORTAMIENTO DE LA FUNCION DE RELAJACION (2.14) AL VARIAR  $\tau_p$

relajación  $\alpha$  y  $\tau_{\beta}$  es el tiempo de relajación promedio para la relajación  $\beta$ .

En este modelo,  $f=f(T)$  determinará la "dinámica de la transición".

## 2.5 Dependencia del Proceso de Relajación con la Temperatura.

En esta última sección del capítulo se introduce la dependencia con la temperatura del proceso de relajación. Para ello, se proponen las funciones  $\tau_{\alpha}(T)$ ,  $\tau_{\beta}(T)$  y  $f(T)$ , donde  $T$  es la temperatura. Con esto, queda completa la formulación propuesta en este trabajo para la relajación de un polímero lineal amorfo cerca de la RTV.

En primer lugar, se introducirá la dependencia de los tiempos característicos de la relajación  $\alpha$  con la temperatura. Esto se hará a través del parámetro  $\tau_{\alpha}$  (ver ecuaciones (2.7), (2.13) y (2.14)), el cual será constante a lo largo de un proceso isotérmico, pero variará con la temperatura.

Quando un proceso de relajación se realiza a una temperatura en la RTV o a una temperatura ligeramente mayor, se ha encontrado experimentalmente que la dependencia de los tiempos característicos de la relajación  $\alpha$  queda dada por una ecuación del tipo Vogel-Fulcher<sup>45-47</sup>. Así, se propone una dependencia de este tipo para el parámetro  $\tau_{\alpha}$  con la temperatura (ver ecuación (2.7)):



$$\tau_{\alpha} = \tau_{\alpha}(T) = \begin{cases} A \exp\left\{-\frac{B}{T-T_{\alpha}}\right\} & , \text{ para } T > T_{\alpha} ; \\ \infty & , \text{ para } T \leq T_{\alpha} . \end{cases} \quad (2.17)$$

A y B son constantes.  $T_{\alpha}$  es la temperatura a la cual el movimiento responsable de la relajación  $\alpha$  cesa por completo, debido a fuerzas viscosas, y para procesos que se realizan a temperaturas menores o iguales a  $T_{\alpha}$ , sólo la relajación  $\beta$  estará presente en ellos.

Para el tiempo de relajación promedio de la relajación  $\beta$ ,  $\tau_{\beta}$  (ver ecuaciones (2.12) y (2.14)), también se establece una ecuación tipo Vogel-Fulcher:

$$\tau_{\beta} = \tau_{\beta}(T) = \begin{cases} C \exp\left\{-\frac{D}{T-T_{\beta}}\right\} & , \text{ para } T > T_{\beta}; \\ \infty & , \text{ para } T \leq T_{\beta} , \end{cases} \quad (2.18)$$

donde C y D son parámetros constantes y  $T_{\beta}$  es la temperatura a la cual cesa perceptiblemente el movimiento responsable de la relajación  $\beta$ ; o sea, para una temperatura  $T \leq T_{\beta}$  ya no se observará relajación en el material. Como la relajación  $\beta$  se observa para temperaturas menores que  $T_{\alpha}$ , entonces  $T_{\beta} < T_{\alpha}$ .

Las ecuaciones (2.17) y (2.18) describen las dependencias de los tiempos característicos para las relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$ , separadamente.

Existen otros tipos de materiales para los cuales la

dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura sigue una ecuación del tipo Arrhenius (como ocurre en las relajaciones volumétricas de  $B_2O_3$  vítreo), la cual está dada por<sup>48</sup>

$$\tau = a \exp(b/T) , \quad (2.10)$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes.

A continuación se describirá la dinámica de la transición vítrea, o sea, se construirán las funciones de relajación globales para temperaturas mayores y menores que  $T_g$ . Para  $T > T_g$  estarán presentes ambos tipos de relajación: la  $\alpha$  y la  $\beta$ .

Cuando la temperatura a la cual relaja el material es bastante mayor que  $T_g$  es lógico esperar que la relajación  $\alpha$  "enmascare" por completo a la relajación  $\beta$ , ya que las macromoléculas se mueven con bastante libertad, porque, al ser el polímero amorfo, no existe cristalización (sección 2.1). Si la temperatura desciende hasta llegar a la RTV, la relajación  $\beta$  empieza a manifestarse, ya que el movimiento global de las macromoléculas comienza a restringirse. Cuando la temperatura desciende hasta ser igual a  $T_g$  el movimiento global cesa por completo, produciéndose solamente esos reajustes estructurales, responsables de la relajación  $\beta$ , y la relajación  $\alpha$  no se observa más; a temperaturas meno-

res tampoco se observa relajación  $\alpha$ . Toda esta fenomenología se refleja en el parámetro  $f$  de la ecuación (2.14). Así, cuando la temperatura es bastante mayor que  $T_{\alpha}$ , se tiene que  $f = 1$ , ya que en este caso  $\theta(t) = \phi_{\alpha}(t)$ ; cuando  $T < T_{\alpha}$ , entonces  $f=0$  y  $\theta(t) = \phi_{\beta}(t)$ ; cuando la temperatura se encuentra en la RTV,  $0 < f < 1$ .

La forma exacta de la función  $f(T)$  dependerá de las características específicas del material y de las condiciones a las cuales se realice el experimento. Obtener  $f(T)$  en base a resultados experimentales requeriría de la realización de experimentos muy finos, donde se tuviera un preciso control de la temperatura. Sin embargo, el conocimiento de la forma de  $f(T)$  en la RTV daría valiosa información de la relación numérica que guarden entre sí la relajación  $\alpha$  y la relajación  $\beta$ .

Si se conocen las funciones  $\tau_{\alpha}(T)$ ,  $\tau_{\beta}(T)$  y  $f(T)$ , entonces el tiempo característico promedio del proceso de relajación del material,  $\langle \tau \rangle$ , se obtiene directamente. De acuerdo a las ecuaciones (2.14) y (2.18):

$$\ln \langle \tau \rangle = f \ln \langle \tau \rangle_{\alpha} + (1-f) \ln \tau_{\beta}$$

$$= f(T) \left[ \ln \tau_{\alpha}(T) + \int_0^{\infty} \rho(\tau_x) \ln \tau_x \, d\tau \right] + (1-f(T)) \ln \tau_{\beta}(T), \quad (2.20)$$

donde  $\tau_{\alpha}(T)$  y  $\tau_{\beta}(T)$  están dadas por (2.17) y (2.18), respec-

tivamente. En este modelo,  $\langle \tau \rangle$  indica el tiempo característico del fenómeno de relajación global, tomando en cuenta todos los modos de relajación.

En la figura 2.14 se grafica  $\langle \tau \rangle$  contra la temperatura,  $T$ ; cuando  $T$  es bastante mayor que  $T_{\alpha}$  se tiene que  $\phi = \phi_{\alpha}$ , por lo que  $\langle \tau \rangle = \langle \tau \rangle_{\alpha}$ , donde  $\langle \tau \rangle_{\alpha}$  es el tiempo de relajación promedio de la relajación  $\alpha$ ; cuando la temperatura es sólo ligeramente mayor que  $T_{\alpha}$ , y el proceso se encuentra en la RTV (región ashurada), entra en juego la relajación  $\beta$  y  $0 < \phi < 1$ ; finalmente, para  $T < T_{\alpha}$  la relajación  $\beta$  es la única responsable del proceso de decaimiento y  $\langle \tau \rangle = \tau_{\beta}$ , donde  $\tau_{\beta}$  es el tiempo de relajación promedio para la relajación  $\beta$ .

De esta manera, se ha encontrado la dependencia de  $\langle \tau \rangle$  con la temperatura, la cual se reduce a ecuaciones del tipo Vogel-Fulcher cuando el proceso de relajación se realiza fuera de la RTV; dentro de esta región, la naturaleza de la curva depende de la función  $f(T)$ .

Con el único fin de presentar una familia de curvas de relajación, en la cual la variable sea la temperatura, se propone una función para  $f(T)$  basada exclusivamente en consideraciones de plausibilidad. Se requiere que  $f(T) = 1$  para  $T \gg T_{\alpha}$ , y  $f(T) = 0$  para  $T < T_{\alpha}$ . Por lo tanto, una función "bien comportada" que cumpla con estos requisitos sería

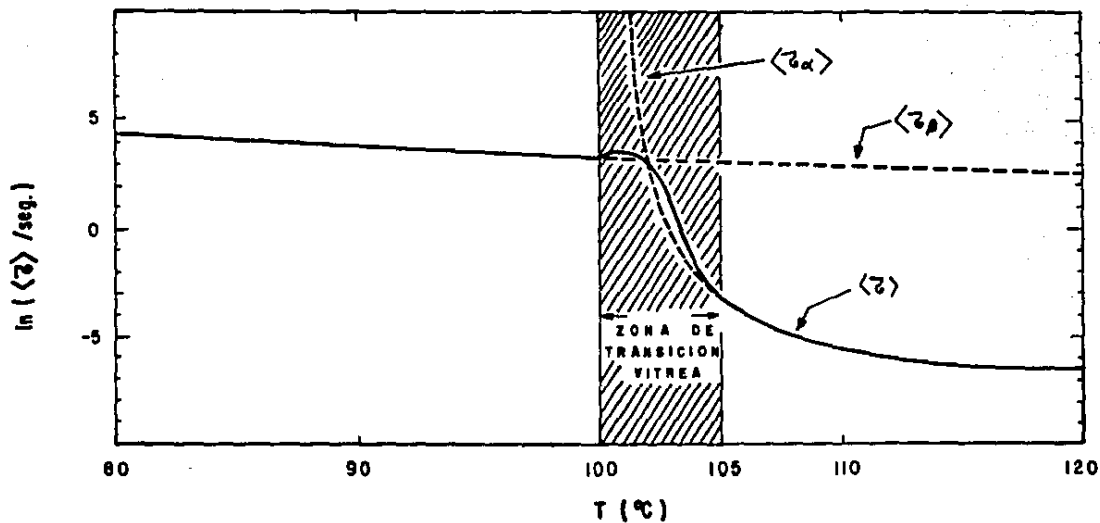


FIG. 2.14.- DEPENDENCIA DEL TIEMPO DE RELAJACION PROMEDIO GLOBAL  $\langle \tau \rangle$  (LINEA CONTINUA), CON LA TEMPERATURA.

$$f(T) = 1/2 (1 + \tanh [H(T - T_{1/2})]), \quad (2.21)$$

donde  $T_{1/2}$  es una temperatura ligeramente mayor que  $T_{\alpha}$  que cumple con  $f(T_{1/2}) = 0.5$  (figura 2.18). El parámetro  $H$  es simplemente un factor que indica qué tan brusca es la transición vítrea, o en otras palabras, cuál es el tamaño del intervalo de temperaturas para la RTV;  $H$  se escoge de tal manera que  $f(T_{\alpha}) \approx 0$ . Mientras más grande es el valor de  $H$ ,  $f(T)$  se aproxima más a la función escalón:

$$\lim_{H \rightarrow \infty} f(T) = \begin{cases} 1, & \text{para } T > T_{1/2}; \\ 0, & \text{para } T < T_{1/2}. \end{cases}$$

y se puede recuperar el concepto clásico de  $T_g$ :  $T_g = T_{1/2} = T_{\alpha}$ . Sin embargo, al disminuir progresivamente el valor de  $H$ , se observarán transiciones cada vez más suaves, en las cuales la relajación  $\beta$  se irá imponiendo paulatinamente a medida que la temperatura se aproxima a  $T_{\alpha}$ , como se ha observado experimentalmente.

En las figuras 2.16 y 2.17 se muestra una familia de isoterma que se obtuvo utilizando la ecuación (2.21), que describe la transición vítrea. La relajación es de acuerdo a las ecuaciones (2.9) y (2.14). En estas figuras se varió la temperatura, manteniendo los demás parámetros constantes. El valor de dichos parámetros se escogió de tal manera que la

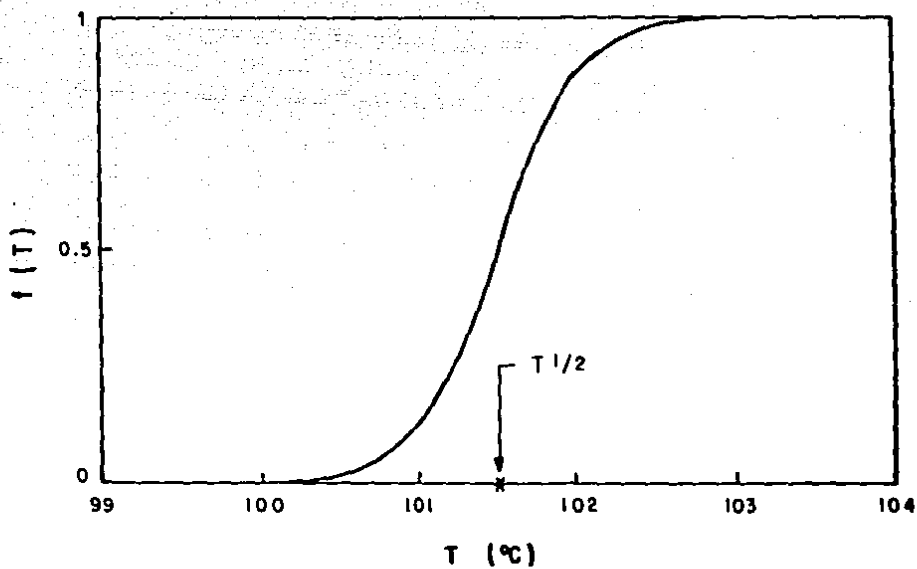


FIG. 2.15.- FUNCION PROPUESTA PARA EL PARAMETRO  $f$  :  
ECUACION (2.21)

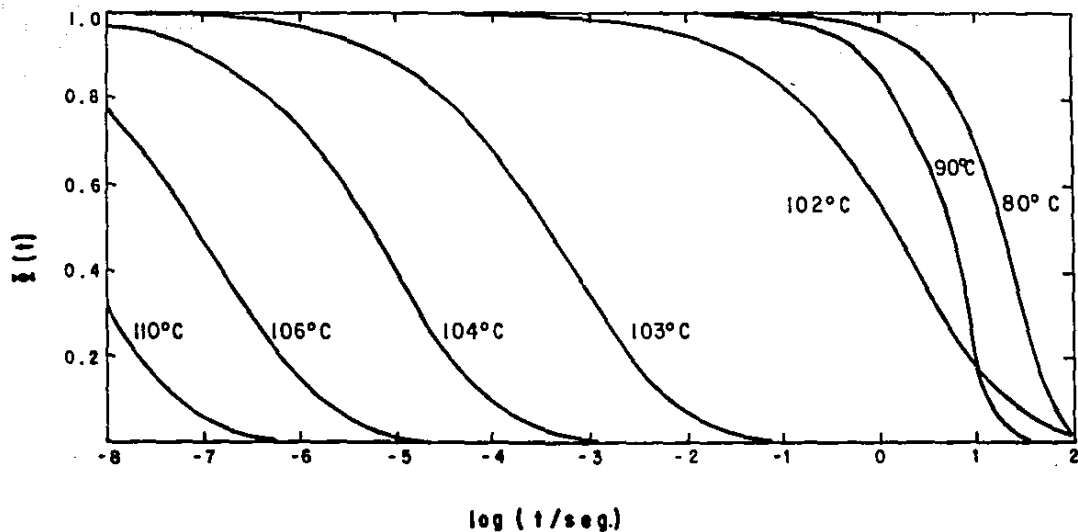


FIG. 2.16.- FAMILIA DE ISOTERMAS DE ACUERDO A (2.14), (2.17), (2.18) y (2.21), PARA  $T_{\infty} = 100^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{1/2} = 10.5^{\circ}\text{C}$ ,  $T_0 = 0^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0.95$ ,  $\lambda = 3$ ,  $H = 2$ ,  $A = 10^{14}$  seg.,  $B = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $C = 10^{-3}$  seg. y  $D = 1000^{\circ}\text{C}$ .



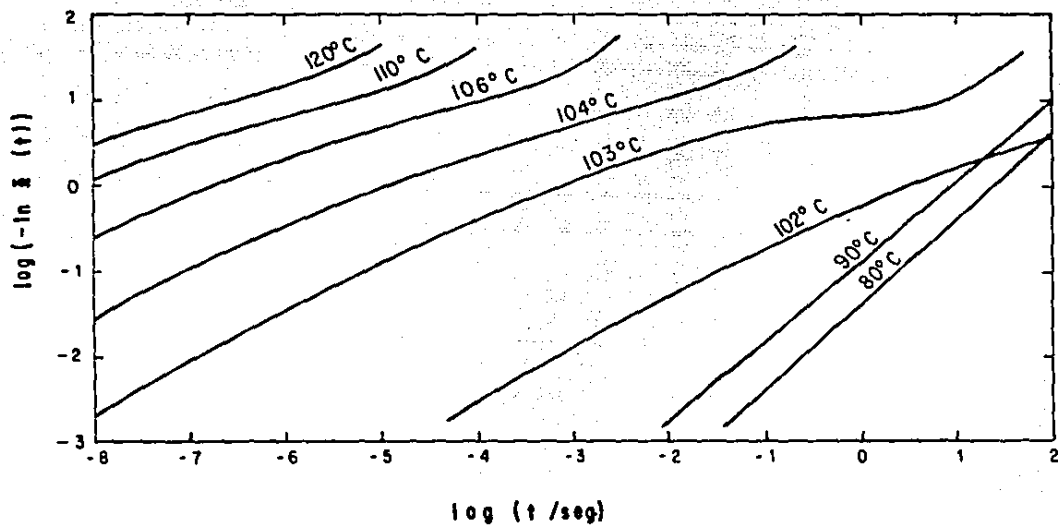


FIG. 2.17.- FAMILIA DE ISOTERMAS DE ACUERDO A (2.14), (2.17), (2.18) y (2.21).  
MISMOS PARAMETROS QUE FIG. 2.16.

familia de isotermas teóricas tuviera las mismas características de las isotermas experimentales que se presentan en el siguiente capítulo. El comportamiento del tiempo característico promedio del proceso global,  $\bar{\tau}(t)$ , es el correspondiente al de la figura 2.14.

Examinando las distintas isotermas de las figuras 2.16 y 2.17, se pueden enumerar las siguientes características relevantes que arroja el modelo, las cuales están presentes en isotermas experimentales obtenidas por diversos investigadores<sup>3-6</sup>:

1.- Cuando la temperatura de las isotermas es mayor que las temperaturas de la RTV, las formas de las curvas son muy parecidas entre sí, sólo que desplazadas, unas de otras, a lo largo del eje de las abscisas (cuando este eje representa  $\log(t)$ ). Este resultado es congruente con el hecho de que en estas isotermas sólo la relajación  $\alpha$  produce efectos perceptibles.

2.- A medida que la temperatura desciende y se aproxima a  $T_{\alpha}$ , la pendiente  $\beta$  de las curvas empieza a disminuir, como se muestra numéricamente más adelante. Esto ha sido interpretado, en curvas experimentales, como consecuencia de un ensachamiento del espectro de tiempos de relajación<sup>3,4</sup>, pero en este modelo corresponde a una redistribución de los

pesos específicos correspondientes a cada modo de relajación (vía función  $f(T)$ ), y no necesariamente a un ensachamiento del espectro.

3.- La función que describe la dependencia de  $\langle \tau \rangle$  con la temperatura, para la  $f(T)$  propuesta, ecuación (2.21), presenta un máximo en la RTV (figura 2.14); ésto es lo que ocasiona que exista un entrecruzamiento de isotermas, lo cual es consistente con los resultados experimentales que se presentarán.

4.- Para isotermas a temperaturas menores que  $T_{\alpha}$ , la relajación queda descrita por una función exponencial o del tipo Debye.

5.- Para tiempos cortos, las isotermas quedan descritas por una función tipo Debye, mientras que para tiempos largos el comportamiento es tipo KWW.

Algunas pendientes promedio de las isotermas mostradas en la figura 2.17 son:

ISOTERMA	PENDIENTE $\beta$
106°	0.48
104°	0.43
103°	0.43

102°	0.39
<100°	1.00

Al igual que en la sección 2.3 se promedió considerando la parte de la curva que va de  $\log(-\ln\theta) = -0.977$  a  $\log(-\ln\theta) = 0.362$ .

Estos valores son congruentes con los reportados experimentalmente por un gran número de autores. Un valor para la pendiente  $\beta$  igual a 0.5 se puede considerar como representativo en los fenómenos de relajación de materiales complejos.

En resumen, en este trabajo se describe el proceso de relajación en polímeros por medio de las nuevas funciones propuestas, (2.9) y (2.14), que están basadas en ideas físicas. Como se dijo, este proceso ha sido descrito con anterioridad por funciones empíricas del tipo de la ecuación (2.11).

### CAPITULO III

#### COMPARACION DEL MODELO CON EL EXPERIMENTO.

En este capítulo se presentan resultados experimentales obtenidos por Lee, Jamieson y Simha<sup>3,4</sup>, consistentes en diversas isoterms correspondientes al proceso de relajación del poliestireno atáctico para temperaturas en o cercanas a la RTV. Se muestra que la familia de curvas experimentales es muy similar a la obtenida con el modelo desarrollado en el capítulo anterior.

### 3.1 Espectroscopía de Correlación Fotónica.

Las curvas experimentales obtenidas por Lee, Jamieson y Simha, que se discuten en este capítulo, corresponden a procesos de relajación en una muestra de poliestireno atáctico a temperaturas cercanas o en la RTV. Estos resultados se obtuvieron por medio de la técnica de espectroscopía de correlación fotónica (photon correlation spectroscopy)<sup>3-d</sup>, aplicada a una muestra de polímero en estado cuasi-estacionario.

La espectroscopía de correlación fotónica es una técnica que ha sido ampliamente utilizada para estudiar el comportamiento de las fluctuaciones de densidad en soluciones poliméricas<sup>3-d,47-51</sup>. Algunos investigadores la han utilizado en el estudio de la dinámica de la relajación estructural de los líquidos viscosos<sup>52</sup> así como la de los vidrios orgánicos<sup>53</sup>.

Las mediciones experimentales se realizaron con una muestra de poliestireno de forma cilíndrica con un diámetro de 2 cm. Dicha muestra fue preparada por medio de la polimerización térmica de estireno a 120°C, durante tres días, procurando que ésta fuera lo más químicamente pura posible. Luego, su temperatura fue descendida hasta 25°C a un ritmo de 10°C/hr<sup>3,4</sup>. Finalmente la muestra fue finamente pulida.

El experimento fue montado como se muestra esquemática-

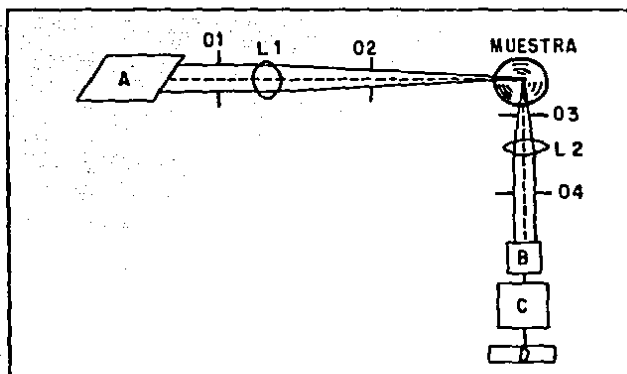
mente en la figura 3.1. El equipo constaba de una fuente laser de helio-neón (A), la cual emitía luz monocromática con una longitud de onda de  $6328 \text{ \AA}$ ; un fototubo (B), que se utilizaba como detector de fotones; un sistema de amplificación y discriminación de pulsos (C); un autocorrelacionador (autocorrelator) digital (D). Los lentes y orificios colimadores se indican en la figura con las letras L y O, respectivamente.

La luz incidente en la muestra estaba verticalmente polarizada con respecto al plano de dispersión (scattering). Luego de dispersada, la luz era filtrada para eliminar la radiación de fondo en las mediciones. Los pulsos, ya amplificados, provenientes del fototubo, eran analizados por el autocorrelacionador, donde se generaba la función de correlación <sup>47</sup> 51.99

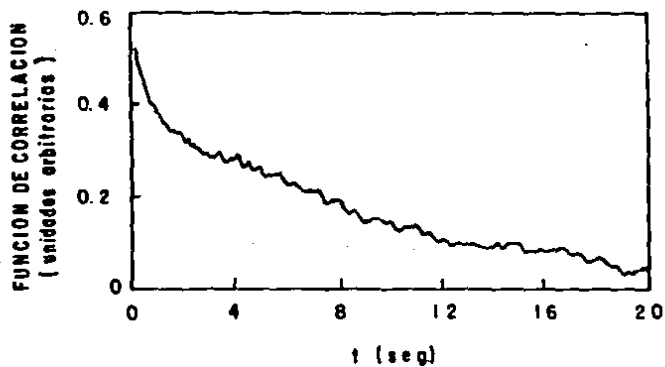
$$C(t) = \langle n(t)n(0) \rangle - \langle n \rangle^2 \quad (3.1)$$

donde  $n(t)$  es el número de fotones dispersados a un ángulo  $\theta$ , a un tiempo  $t$  después de la iniciación del proceso, contabilizados durante un determinado intervalo de tiempo, y  $\langle n \rangle$  es el número promedio de detecciones durante el mismo intervalo de tiempo, para el mismo ángulo de detección  $\theta$ . De acuerdo a las características del equipo utilizado, era posible analizar adecuadamente procesos de relajación de polímeros amorfos siempre y cuando los tiempos fluctuaran entre  $10^{-5}$  y 100 segundos<sup>48</sup>.

Un tratamiento extenso de los aspectos teóricos y experimentales de la espectroscopía de correlación fotónica se



**FIG. 3.1.- DIAGRAMA ESQUEMATICO DE LA INSTRUMENTACION PARA LA DISPERSION DE LUZ.**



**FIG. 3. 2.- FUNCION DE CORRELACION PARA EL POLIESTIRENO ATACTICO ( REF. 3 ).**



puede encontrar en las referencias 47, 48 y 55.

### 3.2 Discusión de los Resultados Experimentales.

Los resultados experimentales que aquí se presentan provienen de las referencias 3 y 4.

En la figura 3.2 se muestra una función de correlación del poliestireno atáctico cuando el ángulo de dispersión es de  $90^\circ$ , obtenida por medio de la espectroscopía de correlación fotónica.

La función de correlación se relaciona con una función de relajación,  $\psi(t)$ , por medio de la siguiente ecuación<sup>3-6,47,48,55</sup>:

$$C(t) = 1 + g\psi^2(t) . \quad (3.2)$$

donde  $g$  es un factor de coherencia espacial, determinado por las características de los instrumentos de detección y cuyo valor, en el presente caso, es cercano a la unidad<sup>6</sup>.

Utilizando la ecuación (3.2), se obtuvieron las gráficas de las figuras 3.3 y 3.4 para las funciones de relajación  $\psi(t)$ . En la figura 3.3 se grafica  $\psi(t)$  contra  $\log(t)$ , mientras que en la figura 3.4 se presenta  $\log(-\ln\psi(t))$  contra  $\log(t)$ . Estas curvas presentan diversas características, las cuales también se observan en las isotermas obtenidas con el modelo propuesto en el capítulo anterior. A continuación, se enumeran algunas de estas características, de acuerdo a la figura 3.4:

- 1.- La mayor parte de la isoterma queda descrita, con

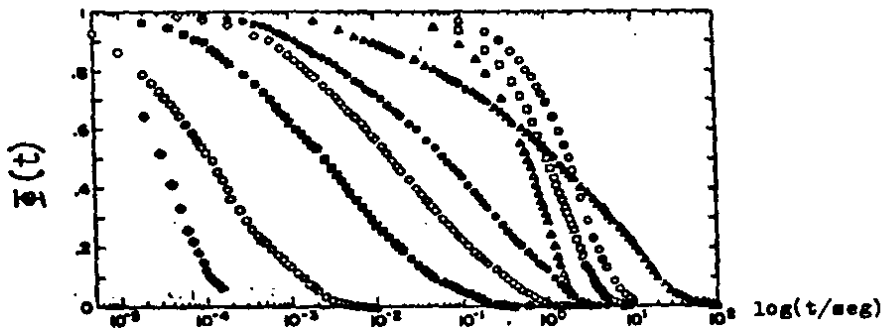


FIG. 3.3.- FAMILIA DE ISOTERMAS EXPERIMENTALES DEL POLIESTIRENO ATRACTICO (REF.4).

○, 64°C; □, 75°C; △, 84°C; ▲, 96.7°C; ●, 102.5°C; ◇, 107.0°C;  
 ■, 111.5°C; ○, 130°C; ◆, 146°C

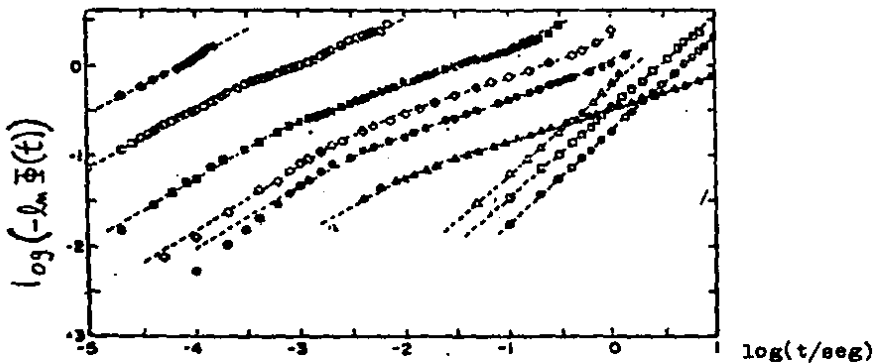


FIG. 3.4.- FAMILIA DE ISOTERMAS EXPERIMENTALES DEL POLIESTIRENO ATRACTICO (REF. 4).

buena aproximación, por la función KWW, ecuación (2.1), existiendo distintos valores para la pendiente  $\beta$ .

2. - Cuando la temperatura es cercana o está en la RTV, se observan en la curva dos modos discretos de relajación<sup>4</sup>: uno rápido y otro lento (ver figuras 2.8 y ecuación (2.11)).

3. - Para procesos efectuados a temperaturas en la RTV, al disminuir la temperatura la pendiente promedio de las isothermas también disminuye.

4. - Para procesos realizados a temperaturas menores a las de la RTV, las isothermas quedan descritas por la función de Debye, ecuación (1.2).

5. - Existe un entrecruzamiento de isothermas en la parte derecha de la gráfica.

En el capítulo II se dan argumentos fenomenológicos en base al modelo propuesto que explican diversas características de las isothermas presentadas en este capítulo. En la sección 2.3 se sugiere la importancia que tiene la polidispersidad en los procesos de relajación de polímeros, lo cual ya fue apuntado por otros autores<sup>22,23</sup>, pero en este modelo se introduce este hecho de manera explícita. El modelo también propone que la pendiente  $\beta$  de las isothermas en la figura 3.4 no únicamente depende del ancho

del espectro de los tiempos característicos, como sugieren Lee et al<sup>4</sup>, sino que también depende de la relación que los distintos modos de relajación guarden entre sí. En base a los resultados experimentales encontrados por diversos autores<sup>3-6,12</sup>, se ha sugerido que el espectro de tiempos de relajación perteneciente a un proceso de esta naturaleza corresponde a una distribución asimétrica, ancha y cargada hacia los tiempos de relajación pequeños; precisamente estas características están presentes en las distribuciones introducidas en el Capítulo II (ver figuras 2.3 y 2.4), las cuales están basadas en consideraciones dinámicas.

Lee, Jamieson y Simha proponen la siguiente función para describir sus curvas experimentales<sup>3,4</sup>:

$$d(t) = a_1 \exp[-(t/\tau_1)^\beta] + a_2 \exp[-(t/\tau_2)] \quad (3.3)$$

siendo el primer término el que describe el comportamiento tipo KWW. Los valores de  $\beta$  que obtienen fluctúan entre  $\beta = 0.82$  y  $\beta = 0.46$ . En este trabajo se propone la función (2.14) para describir la relajación de la función de correlación de las fluctuaciones de densidad, la cual describe un comportamiento más complicado que el de una función de Debye o el de una KWW, pero muy similar al del experimento. Este comportamiento está ilustrado en la figura 2.9 (línea continua).

El modelo propuesto reproduce cualitativamente de manera satisfactoria las características de las isotermas

del experimento de relajación presentadas en este capítulo. Por supuesto, la naturaleza de los parámetros que intervienen depende de las características del material y de las condiciones a las cuales se lleve a cabo el experimento. Por ejemplo,  $\tau$  refleja el tipo de interacción que existe entre las moléculas y  $f(T)$  depende de la naturaleza de la transición. Además, en vista de que el modelo está basado en ideas físicas, varias de ellas validadas por el experimento, se considera que explica aspectos importantes de la dinámica de la relajación vítrea en materiales poliméricos.

A diferencia de los experimentos de relajación dieléctrica en polímeros, los resultados experimentales aquí presentados no son descritos por una función KWW en su totalidad, sino más bien su función de relajación es más complicada, generalmente (ver figuras 3.3 y 3.4); y este tipo de funciones de decaimiento es el que se obtiene con el modelo del Capítulo II. Entonces, se puede inferir que para aplicar esta nueva formulación a la relajación dieléctrica se requieren algunas modificaciones; y esto era de esperarse, ya que los tiempos de relajación de ambos fenómenos (la relajación dieléctrica y la relajación en la correlación de las fluctuaciones de densidad) no son iguales<sup>4</sup>.

## CAPITULO IV

### GENERALIZACION DE LA ECUACION DE AVRAMI, PARA DESCRIBIR EL PROCESO DE CRISTALIZACION POLIMERICA TERMICA.

En las funciones de relajación presentadas en los dos capítulos anteriores las distribuciones de tiempos característicos eran constantes a lo largo de un proceso de relajación isotérmico. Sin embargo, existen también procesos donde los tiempos de relajación son variables o donde las distribuciones no son estáticas en el tiempo y, por lo tanto, sus funciones de decaimiento quedan descritas por una ecuación del tipo (1.6), presentada en el Capítulo I. En este capítulo se presenta un ejemplo de este tipo de procesos: la cristalización polimérica térmica.

La cristalización térmica de polímeros ocurre a temperaturas menores a la temperatura de fusión del material,  $T_m$ , pero mayores a las temperaturas de la RTV.

El objetivo de este capítulo es introducir una generalización a la ecuación de Avrami. Dicha ecuación modificada toma en cuenta tanto la cristalización primaria como la secundaria, y describe el proceso de cristalización para largos intervalos de tiempo.

#### 4.1 Descripción del Estado Cristalino.

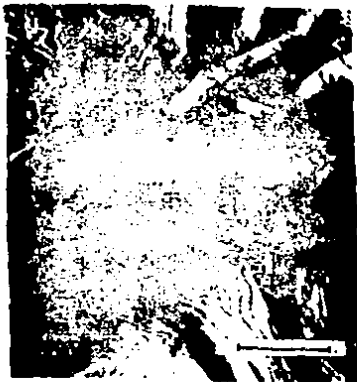
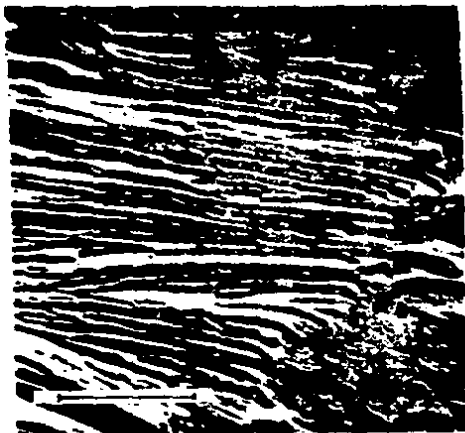
En esta sección se presenta una introducción a los aspectos morfológicos del estado cristalino de los polímeros. Un tratamiento más profundo se puede encontrar en los libros de Mandelkern<sup>17</sup> y en el de Wunderlich<sup>26</sup>

La principal característica que deben presentar los polímeros para que en ellos se desarrolle la fase cristalina es una cierta regularidad en su estructura<sup>17,18,26</sup>. Esta fase se desarrolla cuando el material se encuentra a una temperatura menor que su temperatura de fusión,  $T_m$ , pero mayor que las temperaturas de la RTV. En los materiales poliméricos que cristalizan se observa una coexistencia entre la fase cristalina y la fase amorfa<sup>17,18,26</sup>.

Existe una estrecha relación entre la cristalizabilidad y la regularidad de la estructura molecular<sup>17,18</sup>. Los polímeros atácticos y los copolímeros que presenten monómeros constituyentes bastante diferentes entre sí difícilmente cristalizan.

La fase cristalina se compone de cristales individuales, cuya estructura generalmente presenta la misma apariencia: son plaquetas delgadas y planas que miden del orden de  $100 \text{ \AA}$  de espesor y  $10^{-5} \text{ m}$  de longitud lateral<sup>26</sup>. En las figuras 4.1 - 4.5 se muestran diversas microestructuras laminares que se presentan en los polímeros cristalinos (tomadas de la referencia 57).





FIGS. 4.1 - 4.5.-MICROSTRUCTURAS  
LAMINARES ( REF.55).

Estudios realizados muestran que las cadenas poliméricas están orientadas perpendicularmente a las estructuras laminares o plaquetas<sup>17,18,56</sup>, y como cada cadena es de por lo menos de 1000 Å de longitud, presentan generalmente dobleces cuando se encuentran en la fase cristalina (figura 4.6).

Diversos modos de cristalización son posibles cuando los materiales poliméricos cristalizan; por ejemplo, en ocasiones se presentan pirámides huecas o corrugaciones (figura 4.7).

Dentro de las mismas plaquetas o estructuras laminares también existe un cierto desorden, como lo muestran los esquemas de las cadenas poliméricas de la figura 4.8<sup>17</sup>.

Las esferulitas son las estructuras cristalinas más prominentes en un material polimérico, generalmente formadas por estructuras laminares, y su diámetro puede llegar a medir varios centímetros<sup>17,18,56</sup>. En las figuras 4.9 - 4.12 se presentan microfotografías de estas grandes estructuras cristalinas poliméricas (tomadas de la referencia 57).

En polímeros que son parcialmente esferulíticos se ha observado que mientras las esferulitas son estructuras cristalinas, el espacio interlaminar está compuesto de material amorfo<sup>17,18</sup>.

Cuando la cristalización se presenta, las esferulitas crecen a expensas de las zonas amorfas. Las esferulitas comienzan su crecimiento a partir de un punto que se denomina Unúcleou (a la aparición de núcleos se le conoce como nu-

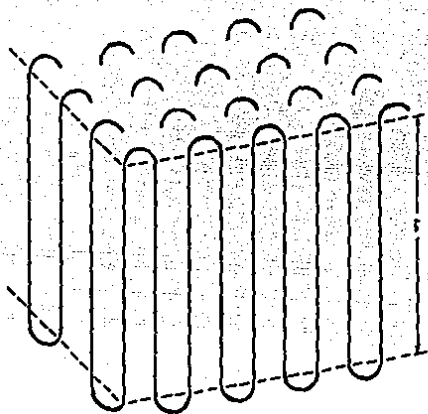
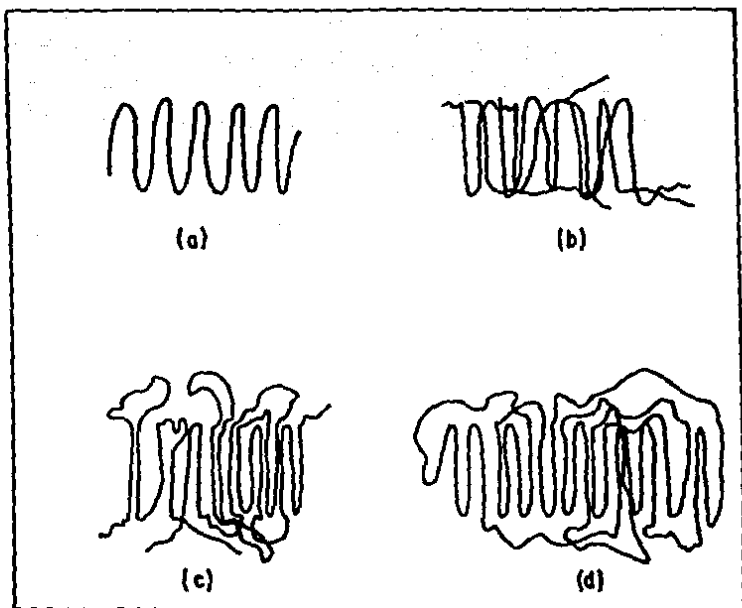


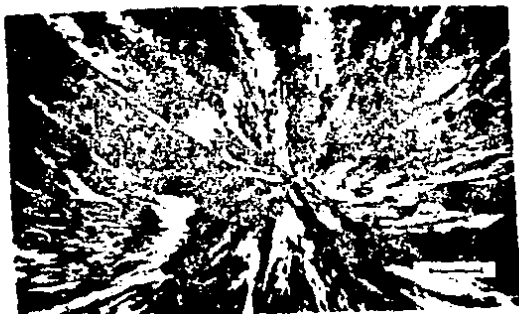
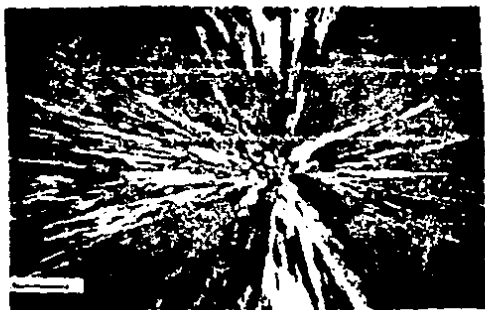
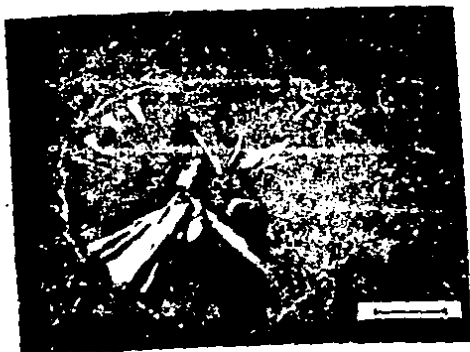
FIG. 4.6.- CONFIGURACION DE CADENAS POLIMERICAS EN UNA PLAQUETA (REF. 17).



FIG. 4.7.- CORRUGACIONES (REF.18).



**FIG. 4.8.-REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL DESORDEN  
DENTRO DE UNA ESTRUCTURA POLIMERICA  
(REF. 17)**



FIGS. 4.9 - 4.12.- ESFERULITAS (REF. 55).

cleación), el cual puede ser una partícula extraña o parte del mismo material polimérico amorfo.

Cuando el crecimiento de las esferulitas ha sido tal que éstas llegan a colindar unas con otras, quedan espacios interesferulíticos de material amorfo, el cual cristalizará a un ritmo mucho más lento, o bien, permanecerá amorfo indefinidamente<sup>17,18,56</sup>. A la lenta cristalización del material de estas zonas amorfas se le conoce con el nombre de cristalización secundaria (CS) o perfeccionamiento<sup>17,18,56</sup>; por otro lado, la formación de esferulitas pertenece a la cristalización primaria (CP), la cual es la responsable de la formación de las estructuras cristalinas relevantes<sup>17,18,56</sup>.

#### 4.2 Generalización de la Ecuación de Avrami.

Para describir la cinética de la cristalización de polímeros se ha utilizado ampliamente la fórmula de Avrami<sup>13,17,18,56,58-65</sup>. Esta fórmula se ajusta bastante bien a los datos experimentales tan sólo para las primeras etapas del proceso, cuando la cantidad de material cristalizado es pequeña. Sin embargo, esta fórmula no es adecuada cuando se trata de describir el proceso completo, ya que no toma en cuenta la CS. En esta sección se introduce una nueva formulación que toma en cuenta tanto la CP como la CS, las cuales fueron descritas en la sección 4.1.

La cristalización polimérica puede ser dividida en dos etapas, de acuerdo a lo que se observa experimentalmente<sup>17,18,56</sup>: la primera, la cual se caracteriza por un predominio de la nucleación y de un rápido crecimiento de las estructuras cristalinas, y la segunda, mucho más lenta, consistente en la cristalización de las cadenas remanentes entre las estructuras laminares. En este trabajo se supone que en la primera etapa de la cristalización está presente tanto la CP como la CS. En la segunda etapa, correspondiente al perfeccionamiento, sólo la CS entra en juego. En esta formulación, la CS está presente en las dos etapas.

Para indicar de manera cuantitativa el grado de

cristalización de una muestra polimérica, se acostumbra usar la fracción de polímero cristalizado (weight fraction of crystallized polymer), que se denota por  $X(t)$ . Así, cuando un material es parcialmente cristalino se tiene que  $0 < X < 1$ .

Si la temperatura de un material polimérico cristalizabile se eleva bastante por encima de su temperatura de fusión,  $T_m$ , de tal manera que desaparezca cualquier vestigio cristalino y, enseguida se disminuye rápidamente su temperatura a un valor fijo por debajo de  $T_m$  (pero por encima de la RTV), entonces el valor de  $X(t)$  aumentará de  $X(t=0)=0$  hasta un valor dependiente de la temperatura  $X(\infty)$ , el cual será alcanzado en un tiempo generalmente muy grande.  $X(\infty)$  depende también de las propiedades del polímero.

Considerando un caso ideal en el que sólo la CP entre en juego, el proceso de cristalización obedece la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dX(t)}{dt} = k_0 n [1-X(t)] t^{n-1}, \quad (4.1)$$

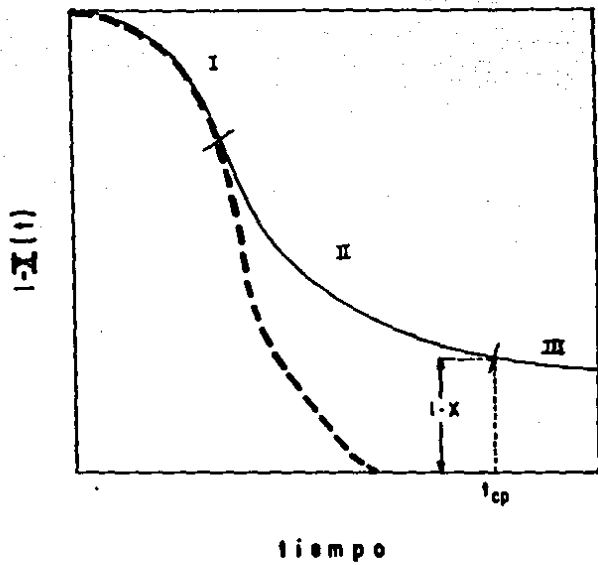
donde  $X(t) = X(t)/X(\infty)$  y  $k_0$  y  $n$  son los llamados parámetros de Avrami, los cuales dependen de la temperatura y de la naturaleza de la nucleación y crecimiento cristalino<sup>17</sup>. Resolviendo (4.1):

$$1-X(t) = \exp(-k_0 t^n), \quad (4.2)$$

que es la bien conocida ecuación de Avrami<sup>13,17,18,24,25-28</sup>.

Con fines ilustrativos se presenta la figura 4.13. En





**FIG. 4.13.- COMPARACION ENTRE UNA ISO-  
TERMA EXPERIMENTAL TIPICA (—) Y LA  
ECUACION DE AVRAMI.**

ella se representa una isoterma experimental típica por medio de una línea continua. Como se puede observar, la ecuación de Avrami (línea discontinua) sólo ajusta los datos experimentales en la región I, donde la CS es despreciable en comparación con la CP, ya que este último proceso evoluciona a un ritmo acelerado en las primeras fases de la cristalización. Después, la rapidez de la CP empieza a disminuir gradualmente - al irse consumiendo paulatinamente el material amorfo-, y la CS se hace cada vez más importante (región II). Finalmente, la CP termina y el proceso entra en un estado de pseudo-equilibrio<sup>17,18,36</sup> (región III), en el cual sólo la CS está presente. Esto se conoce como perfeccionamiento del material. Así, de acuerdo al segundo párrafo de esta sección, la primera etapa del proceso de cristalización, en la cual participan la CP y la CS, comprende las regiones I y II, mientras que la segunda etapa, en la cual sólo la CS está presente, corresponde a la región III.

Si se toman en cuenta tanto la CP como la CS,  $X(t)$  puede ser expresada como la suma de dos términos:

$$X(t) = X_p(t) + X_c(t) \quad (4.3)$$

donde  $X_p(t)$  y  $X_c(t)$  son las fracciones de polímero cristalizado relacionadas con la CP y la CS, respectivamente.

Sea  $x$  la fracción de polímero que ha cristalizado hasta el preciso momento en que la etapa de perfeccionamiento inicia, o sea,  $x$  es la fracción de polímero que llega a cristalizar justo cuando la CP termina. Si esto ocurre en un

tiempo  $t_{pc}$ , se tiene que

$$\bar{X}(t_{cp}) = x. \quad (4.4)$$

Así, el proceso de CP será gobernado por:

$$\frac{d\bar{X}_p(t)}{dt} = kn[x - \bar{X}(t)]t^{n-1} H[x - \bar{X}(t)], \quad (4.5)$$

donde  $n$  y  $k$  son parámetros dependientes de la temperatura de cristalización, similares a  $n_0$  y  $k_0$ , y  $H$  es la función escalón de Heaviside, definida como

$$H(x - \bar{X}(t)) = \begin{cases} 1, & \bar{X}(t) \leq x; \\ 0, & \bar{X}(t) > x. \end{cases}$$

Suponiendo que la CS ocurre durante todo el proceso, se tiene que

$$\frac{d\bar{X}_s(t)}{dt} = k'n'(1 - \bar{X}(t))t^{n'-1}, \quad (4.6)$$

donde  $n'$  y  $k'$  son parámetros que también dependen de la temperatura.

Utilizando (4.3), (4.5) y (4.6) se obtiene:

$$\frac{d\bar{X}(t)}{dt} = kn(x - \bar{X}(t))t^{n-1}H(x - \bar{X}(t)) + k'n'(1 - \bar{X}(t))t^{n'-1}. \quad (4.7)$$

que es una ecuación diferencial para la cristalización que toma en cuenta a la CP y a la CS, y cuya solución está dada por:

$$1 - X(t) = e^{-k_0 t^{n_0} - k' t^{n'}} \left[ kn(1-\chi) \int_0^t e^{k_0 t^{n_0} - k' t^{n'}} t^{n-1} dt + 1 \right]. \quad (4.8a)$$

si  $X(t) \leq \chi$ ; y

$$1 - X(t) = \exp(k' t_{cp}^{n'}) \exp(-k' t^{n'}). \quad (4.8b)$$

si  $X(t) > \chi$ .

donde  $t_{cp}$  está definida en (4.4).

En esta nueva formulación modificada, las ecuaciones (4.8a) y (4.8b) juegan el papel de la fórmula de Avrami. Pero ahora, en lugar de tener dos parámetros ( $k_0$  y  $n_0$ ), existen cinco parámetros: los parámetros de la CP,  $n$  y  $k$ , que dependen de la naturaleza de la nucleación y el ritmo de crecimiento de las estructuras cristalinas; los parámetros de la CS,  $n'$  y  $k'$ , que dependen de las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la cristalización de las regiones amorfas remanentes; y un quinto parámetro,  $\chi$ , que indica el porcentaje de material cristalizado antes de la etapa de perfeccionamiento. Por región amorfa remante se entiende aquella que consiste en material amorfo que no cristalizará por medio de la CP.

#### 4.3 Comparación con el Experimento.

En la figura 4.14 se presentan puntos experimentales de la cristalización del polietileno lineal, los cuales fueron tomados de la referencia 66. Las líneas sólidas corresponden a resultados teóricos de acuerdo a (4.8a) y (4.8b). Como se puede apreciar existe un excelente acuerdo entre la fórmula aquí introducida y los valores experimentales, los cuales siguen un comportamiento "casi universal", como apuntó Mandelkern<sup>18</sup>. En contraste con la ecuación de Avrami, esta formulación reproduce el efecto de cola larga, como se muestra en la figura. Los valores de los distintos parámetros aparecen en dicha figura.

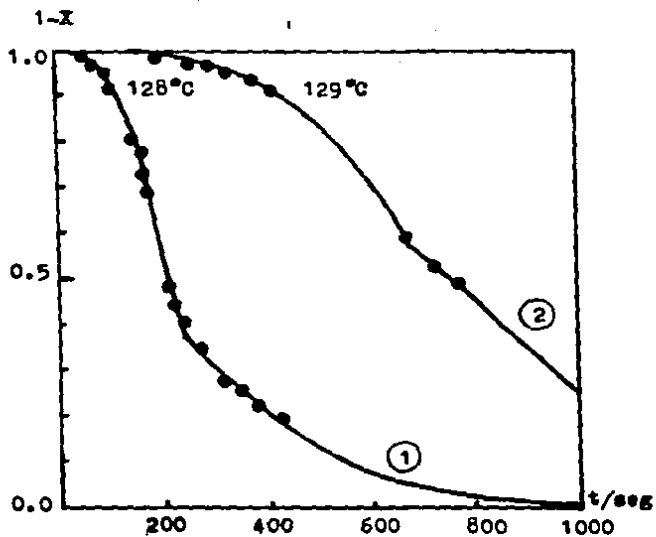


FIG.4.14.- COMPARACION DE LAS ECS. (4.8) CON EL EXPERIMENTO. (● DATOS EXPERIMENTALES, REF. 66) CRISTALIZACION DE POLIETILENO LINEAL.

Parámetros en ec. (4.8):  
 curva 1:  $k=2 \times 10^{-10}$ ,  $n=4$ ,  $k'=5 \times 10^{-10}$ ,  $\lambda = 0.623$ ,  $n'=2$   
 curva 2:  $k=2 \times 10^{-10}$ ,  $n=4$ ,  $k'=1.4 \times 10^{-10}$ ,  $n'=3.3$   
 $\lambda=0.431$

## CONCLUSIONES

1.- Se introduce una nueva función para describir el fenómeno de relajación polimérica a una temperatura en la región de transición vítrea, suponiendo a este proceso como una superposición de eventos de relajación exponenciales.

2.- El espectro de tiempos de relajación para esta función de relajación está basado en consideraciones físicas de la dinámica molecular de los polímeros en la región de transición vítrea. Este espectro se obtiene considerando la polidispersidad del material y las interacciones entre sus moléculas. Este espectro es la aportación principal del segundo y tercer capítulos.

3.- En el modelo propuesto intervienen tres parámetros empíricos ( $\tau_\alpha$ ,  $\tau_\beta$  y  $f$ ) y dos parámetros microscópicos ( $C_p$  y  $l$ ):

- $\tau_\alpha(T)$  y  $\tau_\beta(T)$  describen la dependencia con la temperatura de los dos modos de relajación (la  $\alpha$  y la  $\beta$ );
- $f(T)$ , describe la transición vítrea;
- $l$ , refleja la dinámica colectiva del material;
- $p$ , determina la distribución de pesos moleculares.

4. - Los experimentos de relajación presentados, de Lee, Jamieson y Simha, presentan las mismas características que las isotermas obtenidas con el modelo aquí introducido.

5. - Considerando que existen dos tipos de cristalización en los materiales poliméricos (cristalización primaria y secundaria), se introduce una función que describe la cristalización tanto para tiempos largos como para tiempos cortos, reproduciendo el efecto de colas largas. Se puede considerar a esta nueva función como una generalización a la ecuación de Avrami. El ajuste con los datos experimentales es satisfactorio.



Resumiendo, las aportaciones principales de este trabajo son la función de relajación (2.14) y la ecuación generalizada de Avrami (4.8). Sin embargo, como siempre ocurre, el campo queda abierto para investigación inmediata en diversos puntos:

- Sería de interés aplicar la formulación para la relajación aquí propuesta a materiales poliméricos con diferentes características, y estudiar cómo se reflejan éstas en lo parámetros utilizados.

- Para aplicar la ecuación (2.14) a un proceso que no fuera cuasi-estacionario, o sea, donde el estado macroscópico del sistema variara perceptiblemente en el tiempo (por ejemplo, un proceso viscoelástico), se tendría que modificar la ecuación de tiempos de relajación (2.9), la cual ahora variaría con el tiempo. Pero, para estar de acuerdo con los experimentos realizados por gran número de investigadores, la función de decaimiento tendría que resultar una función KWW de nueva cuenta.

## REFERENCIAS

- 1.- G. Burillo y T. Ogawa, Ciencia y Desarrollo, núm. 85, pp. 75-81 (1989).
- 2.- L. F. del Castillo y L. S. García-Colín, Phys. Rev. B, 33, 4944 (1986).
- 3.- H. Lee, A. M. Jamieson y R. Simha, Macromolecules, 12, 320 (1979).
- 4.- H. Lee, A. M. Jamieson y R. Simha, Colloid. ú Polym. Sci., 258, 545 (1980).
- 5.- G. D. Patterson y C. P. Lindsey, J. Chem. Phys. 70, 643 (1979).
- 6.- C.P. Lindsey, G. D. Patterson y J. R. Stevens, J. Polym. Sci. Phys Ed., 17, 1547 (1979).
- 7.- H. Sasabe y C. T. Moynihan, J. Polym. Sci. Phys Ed., 16, 1447 (1978).
- 8.- A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson y A. R. Ramos, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 17, 1097 (1979).
- 9.- G. Williams, Adv. Polym. Sci., 33, 59 (1979).
- 10.- M. Doi y S F. Edwards, UThe Theory of Polymer DynamicsU, Academic Press, New York, 1986.
- 11.- R. Kohrausch, R. Kohrausch, Ann. Phys.(Leipzig), 12, 393 (1847).
- 12.- G. Williams y D. C. Watts, Trans. Farad. Soc., 66, 80 (1970).
- 13.- M. J. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939).
- 14.- J. McConnell, URotational Brownian Motion and Dielectric TheoryU, Academic Press, London, 1980.
- 15.- P. Debye, UPolar Molecules Chemical Catalogu, Dover, New York, 1947.
- 16.- E.W. Montroll y J.T. Bendler, J. Stat. Phys., 34, 129 (1984).
- 17.- L. Mandelkern, UCrystallization of PolymersU, McGraw-Hill, New York, 1964.

18. - F.W. Billmeyer, UTextbook of Polymer ScienceU. John Wiley, New York, 1971.
19. - E.A. DiMarzio e I.C. Sánchez, Bull. Am. Phys. Soc., 30, 583 (1985).
20. - S.W. Provencher, J. Hendrix y L. de Maeyer. J. Chem. Phys., 69, 4273 (1978).
21. - E. Gulari, E. Gulari, Y. Tsunashima y B. Chu, J Chem. Phys., 70, 3988 (1979).
22. - L.E. Reichl, UA Modern Course in Statistical PhysicsU, Univ. of Texas Press, Austin, Texas, 1980.
23. - J.P. Boon y S. Yip. UMolecular HydrodynamicsU, McGraw-Hill, New York, 1980.
24. - P.J. Flory, UPrinciples of Polymer ChemistryU, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
25. - L.D. Landau y E.M. Lifshitz, UStatistical PhysicsU, Pergamon Press, Oxford, 1980.
26. - A. Kolinski, J. Skolnick y R. Yaris, J. Chem. Phys., 86, 1587 (1987).
27. - P. G. de Gennes, Phys. Today, 36, No. 6, 33 (1983).
28. - P. G. de Gennes, UScaling Concepts in Polymer PhysicsU, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1978.
29. - P. G. de Gennes, J. Chem. Phys., 55, 572 (1971).
30. - M. Doi y S.F. Edwards, J. Chem. Soc. Farad. Trans., 78, 38 (1978).
31. - W.W. Graessly, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 18, 27 (1980).
32. - W.W. Graessly, Adv. Polym. Sci., 16, 1 (1974); 47, 87 (1982).
33. - H. Scher y M. Schlesinger, J. Chem. Phys., 94, 5922 (1986).
34. - Y. Imanishi, K. Adachi y T. Kotaka, 89, 7585 (1988).
35. - Y. Imanishi, K. Adachi y T. Kotaka, 89, 7590 (1988).
36. - E.Y. Shou, S.H. Chen J.S. Huang y J.C. Sung, Phys. Rev. A, junio 1989.
37. - C. Cohen, V. Sankur y C.J. Ping, J. Chem. Phys., 87, 1438 (1977).

- 38.- M. Goldstein, en *UAmorphous MaterialsU*, editado por R.W. Douglas y B. Ellis, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- 39.- G.P. Johari y M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, 53, 2372 (1970).
- 40.- G.P. Johari y M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, 55, 4245 (1971).
- 41.- S. Saito, en *UTreatise on Solid State ChemistryU*, editado por N.B. Hannay, Plenum, New York, 1975.
- 42.- D. Kivelson y S.A. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, 90, 4484 (1989).
- 43.- G.H. Fredrickson y H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, 83, 5922 (1985).
- 44.- H. Vogel, *Physik. Z.*, 22, 645 (1921).
- 45.- G.S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 8, 339 (1925).
- 46.- F. Daniels y R.A. Alberty, *UPhysical ChemistryU*, John Wiley, 1966.
- 47.- B.J. Berne y R. Pecora, *UDynamic Light ScatteringU*, Wiley, New York, 1976.
- 48.- J.R. Stevens, *UDynamic Light Scattering in Solid PolymersU*, *CRC Critical Reviews in Solid State and Material Science*, 12, 297 (1985).
- 49.- G.D. Patterson y P.J. Carroll, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, 21, 1897 (1983).
- 50.- G.D. Patterson, P.J. Carroll, J.R. Stevens, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, 21, 1905 (1983).
- 51.- G.D. Patterson, J.R. Stevens y P.J. Carroll, *J. Chem. Phys.*, 77, 622 (1982).
- 52.- C.H. Wang, G. Fytas y J Zhang, *J. Chem. Phys.*, 82, 3405 (1985).
- 53.- C. Demoulin, C.J. Montrose y n. Ostrowsky, *Phys. Rev. A*, 9, 1740 (1974).
- 54.- J.A. Bucaro, H.D. Dardy y R.D. Corsaro, *J. Appl. Phys.*, 46, 741 (1975).
- 55.- R.S. Stock y W.H. Ray, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, 23, 1393 (1985).

- 56.- B. Wunderlich, UMacromolecular PhysicsU, Vol. 2. Academic Press, New York, 1976.
- 57.- S.Z.D. Cheng, H.S. Bu y B. Wunderlich, J. Polym. Sci. Ed., 26, 1947 (1988).
- 58.- G. Felo, G. Buntix y J.P. Cohen-Addad, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 27, 1 (1989).
- 59.- J.P. Jog y V.M. Nadkarni, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 32, 3317 (1997).
- 60.- G. Felo y J.P. Cohen-Addad, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 26, 369 (1988).
- 61.- H.X. Nguyen y H. Ishida, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 24, 1079 (1986).
- 62.- J. Grebowicz, S.Z.D. Cheng y B. Wunderlich, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 24, 875 (1986).
- 63.- H. Tanaka y T. Nishi, J. Chem. Phys., 85, 6197 (1986).
- 64.- C. Silvestre, S. Cimmino, F.E. Karasz y W.J. Macknight, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 25, 2531 (1987).
- 65.- D. Grenier y R.E. Prud'Homme, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 18, 1855 (1980).
- 66.- R.H. Doremus, B.W. Roberts y D. Turnbull (editores), UGrowth and Perfection of CrystalsU, John Wiley, New York, 1958.