



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

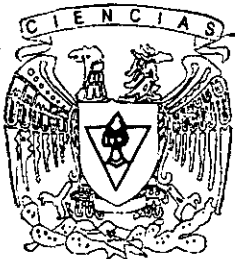
FACULTAD DE CIENCIAS

DIFUSION ANOMALA EN POLIMEROS VITREOS
SEMICRISTALINOS, ACOPLAMIENTO DE
ESFUERZOS VISCOSOS EN EL FENOMENO
DE PLASTIFICACION

297459

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
PRESENTA

GABRIEL OSCAR IBAÑEZ GARCIA



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

DIRECTOR DE TESIS:
DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
"Difusión Anómala en polímeros vítreos semicristalinos, acoplamiento
de esfuerzos viscosos en el fenómeno de plastificación".

o realizado por ISAÑEZ GARCIA GABRIEL OSCAR

con número de cuenta 9229373-3 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Propietario

Propietario

Suplente

Suplente

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

DR. ARMANDO PEREZ-GUERRERO NOYOLA

DR. GUILLERMO PULOS CARDENAS

DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA

Consejo Departamental de Física



DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura

AGRADECIMIENTOS

"DOY GRACIAS A DIOS POR DARMER LA EXISTENCIA, POR PENSARME TODOS LOS DIAS Y POR HABERME PERMITIDO ALCANZAR ESTA META."

"MI MAS PROFUNDO AGRADECIMIENTO A MIS PADRES DANIEL Y AMELIA CUYO ESMERADO E INCANSABLE APOYO HAN HECHO POSIBLE LA CONCLUSION DE ESTA ETAPA DE MI VIDA Y FORMACION PROFESIONAL".

"AGRADEZCO A MI DIRECTOR DE TESIS EL DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA POR SU PACIENCIA Y APOYO INCONDICIONAL".

"AGRADEZCO A LA DR. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE Y AL DR. ARMANDO PEREZ-GUERRERO NOYOLA POR SU CONSTANTE INTERES Y ESTIMULO A LO LARGO DEL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO".

INDICE

INTRODUCCION	i
CAPITULO I. BASES FISICAS DE LA DIFUSION ANOMALA	
1.1 DIFUSION CLASICA	1
1.1.1 DIFUSION MOLECULAR	1
1.1.2 LEY DE FICK	2
1.2 TECNICAS DE ESTUDIO EN LA DIFUSION FICKIANA	6
1.2.1 SOLUCION DE LA ECUACION DE FICK A TIEMPOS CORTOS Y LARGOS	7
1.2.2 VALIDEZ DE LA LEY DE FICK	11
1.3 MATRICES DE POLIMEROS COMO MEDIOS POROSOS	12
1.3.1 EFECTOS DE LA DIFUSION EN MEDIOS POROSOS	13
1.3.2 HINCHAMIENTO	13
1.3.3 PLASTIFICACION	14
1.4 PROPIEDADES DEL ESTADO AMORFO Y SEMICRISTALINO	16
1.4.1 EL ESTADO AMORFO	16
1.4.2 POLIMEROS EN ESTADO VITREO Y TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA	16
1.4.3 SEMICRISTALINIDAD	19
1.4.4 PREPARACION DE POLIMEROS SEMICRISTALINOS	21
1.4.5 PLASTIFICACION E HINCHAMIENTO EN EL MEDIO SEMICRISTALINO	22

1.5 DIFUSION ANOMALA	23
1.5.1 DINAMICA DE HINCHAMIENTO	23
1.5.2 EL NUMERO DE DEBORAH	29
1.6 EL MODELO DE THOMAS Y WINDLE	32
1.7 DESCRIPCION DE LA CINETICA DEL HINCHAMIENTO USANDO EL MODELO DE THOMAS Y WINDLE EN PELICULAS DE POLIMEROS VITREOS	34
1.8 EL MODELO DE DURNING	36
CAPITULO II. ECUACIONES DE TRANSPORTE DE LA DIFUSION ANOMALA	39
2.1 TERMODINAMICA IRREVERSIBLE DE LA DIFUSION NO FICKIANA	39
2.1.1.GENERALIDADES DE LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE	39
2.2. TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA	41
2.2.1 DEDUCCION DE LAS ECUACIONES DE EVOLUCION DEL FLUJO DIFUSIVO	43
2.2.2 POTENCIAL QUIMICO DE NO EQUILIBRIO	47

2.3 ECUACIONES DIFERENCIALES PARCIALES DE LA DIFUSION ANOMALA	48
2.3.1 CONDICIONES INICIALES Y DE FRONTERA	53
2.4 MODELO PROPUESTO PARA EL COEFICIENTE DE DIFUSION MUTUA	56
2.4.1 EL MODELO DE VRENTAS	56
2.5 MODELO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION EN MATERIALES VITREOS	59
2.5.1 GENERALIDADES DE LA TEORIA DE VOLUMEN LIBRE	59
2.5.2 EL POTENCIAL QUIMICO DE FLORY-HUGGINS DEL SOLVENTE EN PRESENCIA DE UNA FRACCION CRISTALINA	62
2.6 COEFICIENTE DE DIFUSION ANOMALA EN EL SISTEMA POLIETILENO -TEREFTALATO (PET) METANOL	64
2.7 PROPIEDADES MECANICAS EN POLIMEROS SEMICRISTALINOS	67
2.7.1 TIEMPOS DE RELAJACION CARACTERISTICOS DEL PET	67
2.7.2 EFECTOS DE LAS PROPIDADES MECANICAS DE DE LA COMPONENT ELASTICA DEBIDAS A REGIONES SEMICIRSTALINAS.	70

2.8 EL COEFICIENTE DE VISCOSIDAD LONGITUDINAL	73
--	-----------

CAPITULO III. MECANISMO DE DIFUSION ANOMALA UNIDIMENSIONAL RESULTADOS OBTENIDOS DEL MODELO PROPUESTO.	75
--	-----------

3.1 DIFUSION ANOMALA UNIDIMENSIONAL	75
--	-----------

3.1.1 SISTEMA DE ECUACIONES GENERALES	76
--	-----------

3.2 DISCRETIZACION DE LAS ECUACIONES DIFERENCIALES	77
---	-----------

3.2.1 CASO I APROXIMACION FICKIANA	79
---	-----------

3.2.2 CASO II DIFUSION CON ACOPLAMIENTO DE ESFUERZOS	83
---	-----------

3.2.3 CASO III DIFUSION CON ACOPLAMIENTO DE ESFUERZOS Y PLASTIFICACION	88
---	-----------

3.3 CASO IV DIFUSION CON ACOPLAMIENTO DE ESFUERZOS Y PLASTIFICACION EN POLIMEROS SEMICRISTALINOS	92
---	-----------

CAPITULO IV. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	96
4.1 ANALISIS DE LAS CURVAS DE ABSORCION	96
4.2 ANALISIS DE LOS MECANISMOS DE DIFUSION	96
4.2.1 CASO I	96
4.2.2 CASO II	97
4.2.3 CASO III	99
4.2.4 CASO IV	100
4.3 COMPORTAMIENTO A TIEMPOS CORTOS Y PUNTOS DE INFLEXION	102
4.4 COMPARACION CON DATOS EXPERIMENTALES	104
4.4.1 REGION A TIEMPOS CORTOS	107
4.4.2 REGION LINEAL	107
4.4.3 REGION A TIEMPOS LARGOS	108
4.5 EFECTO DE LA CRISTALINIDAD EN LA DIFUSION EN SISTEMAS AMORFOS.	110
4.6 COMPORTAMIENTO DEL NUMERO DE DEBORAH DURANTE EL PROCESO DE DIFUSION ANOMALA	114
4.7 ANALISIS DE LA DEFORMACION EN EL HINCHAMIENTO UNIDIMENSIONAL	117
4.7.1 HINCHAMIENTO ANISOTROPICO	120
4.8 VALIDEZ DEL MODELO	122

CONCLUSIONES	125
APENDICE I. PARAMETROS DE VOLUMEN LIBRE	128
APENDICE II METODO DE DIFERENCIAS Y ESQUEMA NUMERICO.	129
REFERENCIAS	135

INTRODUCCION

El fenómeno de la difusión se observa cuando una película de polímero se sumerge en un baño que contiene líquido. Se dice que las moléculas de solvente se difunden a través de la paredes del material polimérico debido a la diferencia de concentración del solvente en el interior y el exterior de la película. Bajo ciertas condiciones de concentración se produce un gel hinchado debido al aumento de volumen inducido por la introducción del líquido. En general, la difusión ocurre debido al movimiento aleatorio de la partículas del penetrante que se mueven libremente a lo largo del material. Si en particular la película del polímero estudiado tiene características de un medio elástico, la difusión puede ser descrita utilizando la ley de Fick, la cual establece que el flujo de materia que penetra, es proporcional al gradiente de la concentración. La descripción de la dinámica difusiva de este sistema es bien conocida en la literatura a través de modelos matemáticos y confirmada por experimentos de absorción y desabsorción.

Por otra parte existe un tipo de material polimérico cuyas propiedades mecánicas dificultan el paso del solvente hacia el interior de la película. De este tipo son, los sistemas poliméricos vítreos los cuales muestran características difusivas muy singulares, ya que la introducción del solvente se ve fuertemente afectada por las constricciones estructurales del medio. Los sólidos poliméricos son producto de un fenómeno conocido como la transición vítrea. La transición vítrea ocurre cuando un polímero líquido es enfriado rápidamente y a un cierto valor de temperatura en vez de cristalizarse, pasa aun estado caracterizado por el desorden molecular y la relajación continua. Dicho estado se conoce como

estado amorfo, y se caracteriza por la ausencia de estructuras periódicas. El comportamiento mecánico de estos materiales amorfos se ve afectado por los efectos de relajación molecular por lo que en el lenguaje de la reología se les considera como viscoelásticos.

En experimentos de difusión a través de sólidos amorfos, se ha observado que las propiedades mecánicas del material afectan la difusión de especies de alto peso molecular. Esto es, al poner en contacto el solvente con el polímero, el primero ejerce una serie de esfuerzos hidrostáticos sobre la estructura del segundo al no encontrar "huecos" por donde penetrar. Al existir los esfuerzos mencionados, las moléculas que componen al material, responden reacomodándose y dejando espacios libres por donde se difunden las moléculas de solvente. La idea central es que el reacomodo de las moléculas de polímero, ocurre simultáneamente junto con el proceso de difusión, lo que origina nuevos efectos difusivos que controlan la aparición del gradiente de concentraciones. No obstante este efecto puede durar un corto período de tiempo dependiendo del tiempo de relajación característico del material, esto puede inducir posteriormente regiones de alta y baja concentración. La difusión anómala entonces está asociada con los fenómenos de hinchamiento y plastificación del medio.

Se denomina la difusión como anómala cuando el transporte de materia es producida por efectos mecánicos así como por diferencias de concentración. El término de difusión anómala fue empleado por primera vez por Alfrey (1966) quien realizó experimentos de difusión en polímeros vítreos observando un comportamiento diferente al que describe la ley de Fick. Por la razón anteriormente esbozada, se le suele llamar a la difusión anómala no fickiana, debido a que la ley de Fick falla en la descripción del fenómeno. Debido al papel fundamental que juegan los esfuerzos internos en la difusión anómala, se han

propuestos modelos no fickianos que consideran que el flujo difusivo está acoplado con los esfuerzos viscosos producidos en el material. Así mismo se plantea que la respuesta mecánica del material también depende de la cantidad de solvente introducido. El Modelo de Thomas y Windle (1981) fue el primero en proponer que el flujo difusivo del solvente dependía de la presión "osmótica" que el solvente ejercía sobre las paredes del material. Este modelo de difusión unidimensional, proporciona además una descripción del acoplamiento difusivo con una dinámica viscosa en el material. En 1985 Durning propone una modificación al modelo de Thomas y Windle introduciendo una dinámica viscoelástica en vez de viscosa, con lo que los efectos de relajación del material son considerados.

No obstante el gran avance conseguido en la descripción de la difusión anómala en sistemas vítreos amorfos, existe otro tipo de materiales poliméricos en donde también se presenta el fenómeno de la difusión anómala. Se sabe que algunos polímeros en estado vítreo pueden llegarse a cristalizarse parcialmente empleando técnicas de tratamiento especiales. En general los polímeros no pueden llegar a cristalizarse en un 100%, razón por la cual se les denomina semicristalinos. La existencia de regiones cristalinas dentro de regiones amorfas producen modificaciones importantes en las propiedades mecánicas y difusivas del sistema. El tratamiento formal de estos sistemas no ha sido discutido por modelo alguno, razón por la cual proponemos el estudio del mismo.

El objetivo de la presente tesis es entonces, investigar el comportamiento de la difusión en materiales vítreos los cuales poseen pequeñas fracciones de material cristalino. Suponemos que los cristales introducidos en el material

presentan organización muy pobre (cristalitas lamelares) y que sólo producen el efecto de modificar el volumen disponible para la difusión y el hinchamiento. El sistema estudiado es una película de polímero semicristalino el cual está inmerso en un baño de solvente. El solvente se absorbe a través de las caras de mayor tamaño de la película por lo que el hinchamiento y el avance de los frentes difusivos ocurren en la dimensión más delgada de la película. Se propone un modelo para la descripción de la difusión acoplada con esfuerzos viscosos empleando el formalismo de la Termodinámica Irreversible Extendida

Por medio de dicho formalismo se encuentran las ecuaciones de transporte del flujo difusivo y del tensor de esfuerzos viscosos. Como aproximación se emplea un modelo unidimensional considerando que el solvente avanza preferentemente en la dirección en donde la película es más angosta. Por lo tanto el modelo considera difusión unidimensional y esfuerzos longitudinales. A partir de las ecuaciones de transporte se obtiene un conjunto de ecuaciones diferenciales, en donde la concentración y la presión viscosa se encuentran acopladas y describen la dinámica difusiva y mecánica del sistema en cuestión. Los fenómenos de hinchamiento y plastificación son introducidos al modelo suponiendo que el coeficiente difusivo y de viscosidad dependen de la concentración. El efecto de cristalinidad es considerado en el coeficiente difusivo al considerar este como función del potencial químico.

El estudio se particulariza para el sistema Polimetil tereftalato -metanol siendo el primero un polímero semicristalino y el segundo un solvente orgánico. Se resuelven las ecuaciones diferenciales usando técnicas de análisis numérico y se comparan con resultados experimentales, discutiéndose el carácter anómalo de la solución obtenida. La organización del capitulo de la tesis es como sigue:

En el capítulo I se introducen definiciones y conceptos referentes a la

difusión anómala, generalidades del estado amorfo y cristalino así como los modelos de difusión anómala de Thomas y Durning. En el capítulo II se deducen las ecuaciones de transporte del flujo difusivo y el tensor de esfuerzos viscosos usando para ello el formalismo de la Termodinámica Irreversible Extendida. Se deriva un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales con acoplamiento de la concentración y la presión viscosa las cuales describen la difusión y el hinchamiento de la película. Se proponen modelos para los coeficientes de transporte de un sistema polimérico semicristalino, usando la suposición de organización estructural débil de las cristalitas. Una expresión del coeficiente difusivo como función de la concentración y la fracción de volumen cristalino es propuesta. El sistema de ecuaciones diferenciales obtenido, es resuelto en el capítulo III para el polímero semicristalino polietileno tereftalato-metanol. En el capítulo IV los resultados del modelo se comparan con resultados experimentales reportados en la literatura. La validez del modelo se discute. Para finalizar este trabajo se presentan las principales conclusiones obtenidas.

CAPITULO I. BASES FISICAS DE LA DIFUSION ANOMALA.

1.1 DIFUSION CLASICA

En el presente capítulo se introducen las definiciones elementales de la difusión clásica y se define con precisión el significado de difusión anómala en base a las propiedades difusivas y de relajación . Se señalan los regímenes y las diferencias de esta difusión anómala con respecto a la difusión clásica. Se estudia el modelo clásico para el estudio de la difusión anómala de Thomas y Windle así como también el modelo de Durning de absorción diferencial.

1.1.1 DIFUSION MOLECULAR.

Los fenómenos de transporte son aquellos procesos en los cuales hay transferencia neta de materia, energía o momento de una región determinada del espacio a otra. La idea del transporte significa el movimiento de las propiedades citadas en un marco de referencia dado, es decir, éstas se mueven de un sitio a otro durante un intervalo de tiempo bien definido. Dichos fenómenos de transporte son los mecanismos a través de los cuales la naturaleza tiende a homogeneizar las propiedades físicas en el espacio, de tal manera que estos actúan hasta que esta "homogeneidad" o equilibrio es alcanzado. En el caso de la difusión molecular ésta se dice que es un proceso de transporte de materia, que ocurre cuando la distribución espacial de las moléculas no es homogénea. Bajo dichas condiciones el mecanismo difusivo tenderá a disminuir el número de moléculas en las regiones

densamente pobladas hacia las escasamente pobladas. El enunciado anterior sugiere la introducción de un parámetro físico que describa esta distribución espacial. Se define la concentración como el número de moléculas por unidad de volumen de la sustancia que se difunde. Usando este concepto es posible describir el proceso de la difusión como aquel que tiene lugar en la dirección en que la concentración disminuye, tendiendo por lo tanto a igualar en todo el espacio la distribución molecular.

1.1.2 LEY DE FICK

Para enunciar la ley de Fick consideremos la difusión de una sustancia en si misma, o en otro medio que es homogéneo y cuyas moléculas estan esencialmente fijas. Dicha difusión genera un flujo de materia en la dirección en la que la concentración disminuye. Si suponemos que los cambios de la concentración son pequeños, es decir diferenciales, la disminución de la cantidad referida puede ser representada por el gradiente de la concentración, el cual a primera aproximación es considerado proporcional al flujo difusivo, esto es¹:

$$J_i = -D \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \quad (1.1)$$

Donde J_i es el vector del flujo difusivo o tambien llamado densidad de corriente, $\frac{\partial \phi}{\partial x_i}$ es el vector gradiente de concentraciones y D es la constante de proporcionalidad, la cual depende de la sustancia y es conocida como el coeficiente de difusión. A la ecuación 1.1 se le conoce como la Ley de Fick, la cual fué propuesta en 1855 por el fisiólogo alemán Adolf

Fick. Combinando la ley de Fick con el principio de conservación de las moléculas (el número de moléculas debe permanecer constante), es posible eliminar de la formulación al flujo difusivo de manera que el problema pueda ser descrito en términos de la concentración, la cual es una cantidad escalar. Dicho principio se enuncia como:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x_i} \quad (1.2)$$

Este principio dice que la acumulación de materia por unidad de tiempo debe ser igual a los cambios en el flujo difusivo cuando se considera un elemento de volúmen diferencial de ahí la aparición de la divergencia del vector de flujo difusivo. Si usamos la ley de Fick para eliminar J_i de (1.2) se obtiene:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \nabla^2 \phi \quad (1.3)$$

Esta es la ecuación de difusión llamada algunas veces segunda Ley de Fick.¹No obstante que la ley de Fick es una ley puramente fenomenológica , esta puede ser obtenida por medio de la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL) la cual generaliza y facilita el estudio del transporte de masa. El formalismo sigue la teoría del transporte de energía de Fourier. En general se define un flujo de corriente de masa J_i ,el cual es un vector que depende de "Fuerzas Termodinámicas" dados por gradientes de cantidades intensivas. En este formalismo lineal se supone que todos aquellos efectos que son responsables de la difusión pueden ser considerados como una combinación lineal de un número de diferentes "fuerzas" y consideran que el flujo difusivo esta dado por la relación²:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (1.4)$$

Donde los coeficientes fenomenológicos son los elementos de esta matriz L_{ij} y X_j son gradientes o fuerzas termodinámicas. Las propiedades del tensor L_{ij} no son arbitrarias y de hecho satisfacen principios de simetría en el sistema, de este modo este tensor es considerado simétrico.

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (1.5)$$

En los libros clásicos de termodinámica de no-equilibrio² a esta igualdad se le conoce como el principio de reciprocidad de Onsager. Este marco es aplicable en particular a un sistema binario donde se tiene dos componentes: un solvente orgánico y un soluto de alto peso molecular. De aquí en adelante denotaremos por $i=1$ al solvente y a $i=2$ al polímero con el fin de simplificar la notación y las ecuaciones. Cuando las ecuaciones generales de la TIL citadas líneas arriba son aplicadas al transporte de masa, los elementos de la matriz se identifican con los coeficientes fenomenológicos D_{ij} es decir los coeficientes de difusión y los gradientes considerados son aquellos debidos al potencial químico en vez de la concentración. No obstante los gradientes de concentración dependen del potencial químico. El flujo total en la dirección x es entonces:

$$J_x = D_{11} \frac{\partial \mu^1}{\partial x} + D_{12} \frac{\partial \mu^2}{\partial x} \quad (1.6)$$

En un sistema binario en donde el peso molecular del soluto es grande en comparación al peso molecular del solvente se puede considerar que el flujo difusivo es debido sólo a la componente ligera, suponiendo a la componente "pesada" anclada. El vector J_2 , la difusión de moléculas "pesadas" se considera pequeño. Por lo tanto el vector de flujo difusivo total es:

$$J = D_{11} \left(\frac{\partial \mu^1}{\partial x} \right) \quad (1.7)$$

La cual representa la ley Fick escrita en términos del potencial químico del soluto. Aplicando la primera ley de Fick para el caso de un componente, se puede evaluar el gradiente del potencial químico en términos de una cantidad experimental definida como el gradiente de concentraciones de la manera siguiente:

$$J = -\mathcal{D}_{11} \nabla \mu^1 = -D_1 \nabla \phi^1 \quad (1.8)$$

Donde el coeficiente de difusión, D_1 esta dado por:

$$D_1 = -\mathcal{D}_{11} \frac{\partial \mu_1}{\partial \phi_1} \quad (1.9)$$

En general el coeficiente de difusión dependerá de la concentración en el caso de un sistema no homogéneo.

1.2 TECNICAS DE ESTUDIO EN LA DIFUSION FICKIANA

Las ecuaciones de Fick describen con exactitud la difusión en sistemas en donde las constricciones estructurales son pequeñas, esto quiere decir que el movimiento de las moléculas es aleatorio y no a través de rutas preferenciales. Algunos sistemas clásicos en donde se ha estudiado la difusión usando la ley de Fick son: gas-líquido, vapor-líquido, líquido-líquido, líquido-sólido elástico y en general todos aquellos sistemas diluidos. En esta sección se hablará de la difusión de un solvente a través de un medio poroso como lo sería una película delgada de material. Dadas las características de la película, puede suponerse que el flujo está dirigido sólo en una dimensión: concretamente aquella en la cual el grosor es de menor dimensión. El fenómeno estudiado es un solvente penetrando por las dos caras laterales de la película cuando a ésta se le sumerge en un baño.

Bajo las suposiciones anteriormente hechas se considera que el flujo difusivo es unidimensional por lo que la concentración del penetrante que se introduce en la película es sólo función de una coordenada, llamémosle x , y del tiempo. Por medio de experimentos es posible obtener información referente a las características de esta difusión unidimensional. En particular es de interés la evolución de los perfiles de concentración a través de la geometría por la cual el líquido penetra, así como la cantidad de materia absorbida o desabsorbida. Las técnicas más comunes para obtener información del sistema difusivo son: la absorción y la desabsorción. La primera consiste en sumergir una muestra de material en el solvente y monitorear la cantidad de solvente absorbida hasta que se alcanza un valor de equilibrio. El proceso de desabsorción es similar, y consiste en retirar el solvente

del interior empleando alguna técnica de vacío para sustraer el líquido o gas. La cantidad de interés experimental⁴ es entonces la masa total absorbida (o desabsorbida) por unidad de superficie y tiempo $M(t)$. La expresión que define la absorción total de solvente por longitud de la película estudiada es $\frac{M(t)}{M_\infty}$ la cual se define como:

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = \frac{1}{l} \int_0^l \frac{\phi(x,t)}{\phi_\infty} dx \quad (1.10)$$

Donde la masa absorbida o canalizada, está definida como la masa del solvente absorbida por la película o membrana por unidad de área, y donde M_∞ es la masa total absorbida cuando se alcanza el equilibrio; $\phi(x,t)$ es la concentración a través de la película de ancho l y ϕ_∞ la cantidad final de penetrante en la película. La masa absorbida puede ser monitoreada durante el experimento, usando técnicas de dispersión inversa de Rutherford, o bien técnicas de microdensometría.

1.2.1 SOLUCION DE LA ECUACION DE FICK A TIEMPOS CORTOS Y LARGOS

Para resolver la ecuación diferencial parabólica que surge de la segunda ley de Fick, ecuación (1.3), es preciso introducir condiciones iniciales y de frontera que sean consistentes con el sistema difusivo estudiado. El problema unidimensional de difusión clásica que aparece en los textos¹, ha sido resuelto considerando el régimen de bajas concentraciones de penetrante. Esta importante condición implica que la estructura y las propiedades difusivas del medio a través del cual se produce la difusión no cambian. Bajo esta situación la ecuación es lineal y la solución puede encontrarse usando superposición de soluciones

que sean consistentes con las condiciones iniciales y de frontera. La segunda ley de Fick incluyendo condiciones de frontera constantes ϕ_0 y una condición en la que la cantidad inicial de solvente es igual a cero (no hay penetrante inicialmente en la película), son frecuentemente la solución que describe la difusión para diferentes sistemas físicos del tipo gas-líquido, líquido-líquido gas-sólido. Dicha solución matemática⁵ es:

$$\phi(x, t) = \phi_0 - \frac{4\phi_0}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{2m+1} \exp\left(\frac{-D(2m+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2l}\right) \right] \quad (1.11)$$

Con ϕ_0 la condición de frontera, es decir el valor de la concentración en los extremos de la película. El coeficiente de difusión es D, y l es el grosor de la película. Si se divide la ecuación (1.11) entre ϕ_0 y después se integra con respecto a la coordenada x se obtiene (1.12), ésta es la cantidad de masa absorbida durante el tiempo t dividida entre la masa total absorbida:

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{1}{2m+1} \exp\left(\frac{-D(2m+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right) \right] \quad (1.12)$$

Se observa claramente que al definir esta razón, el valor final obtenido cuando $t \rightarrow \infty$ es la unidad. Es interesante estudiar los casos de los comportamientos límites de M(t) en escalas de tiempos cortos y largos debido a la información física que esta cantidad proporciona. Si consideramos la escala de tiempos largos la serie definida en la solución de la ecuación (1.12), converge rápidamente en el tiempo obteniéndose la aproximación:

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi} \exp\left(\frac{-D\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (1.13)$$

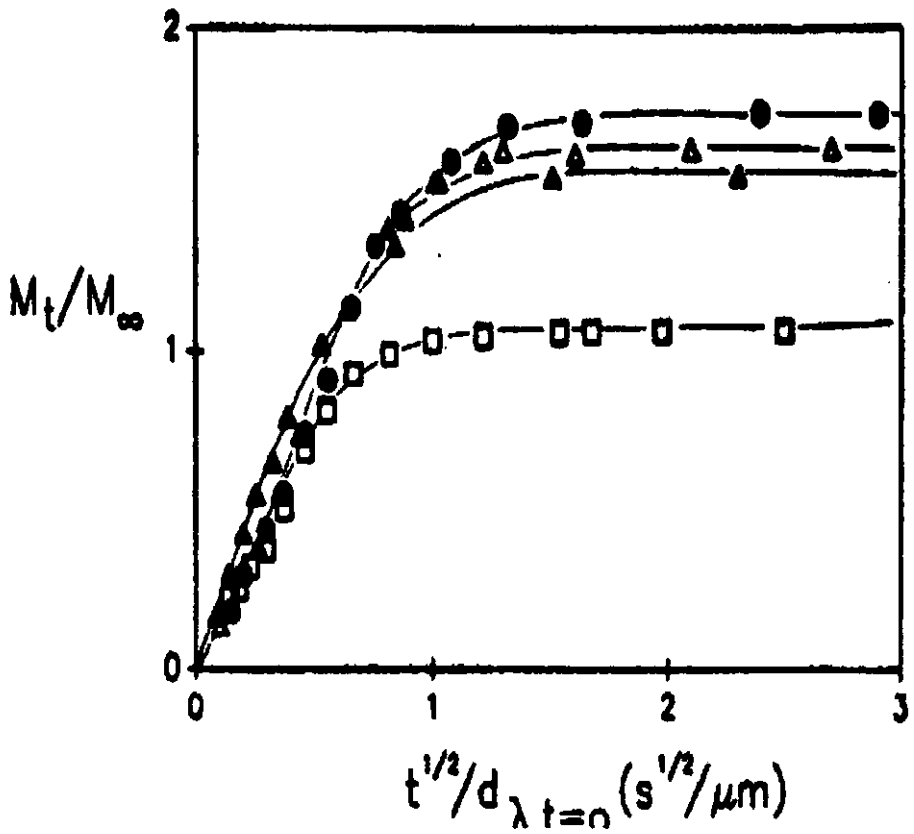
A tiempos largos la ecuación de Fick predice que la razón $\frac{M(t)}{M_{\infty}}$ se comporta asintóticamente hacia la unidad en forma exponencial con respecto al tiempo. En cuanto al régimen de tiempos cortos la aproximación de la ecuación (1.14) es:

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = \frac{4}{l} \left[\frac{Dt}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.14)$$

El comportamiento de $\frac{M(t)}{M_{\infty}}$ es lineal respecto a la raíz cuadrada del tiempo. Estos resultados son fundamentales pues determinan el carácter de las curvas del radio $\frac{M(t)}{M_{\infty}}$ en el caso en el que la difusión este descrita en términos de la Ley de Fick. En particular la ecuación es usada para determinar el valor del coeficiente de difusión D. De hecho éste es uno de los métodos más socorridos para determinar dicho coeficiente en la práctica, bastando para ello graficar $\frac{M(t)}{M_{\infty}}$ vs \sqrt{t} y calcular la pendiente para evaluar D. Cuando se grafica $\frac{M(t)}{M_{\infty}}$ vs \sqrt{t} las curvas de la difusión fickiana típica como se muestra en la figura 1.

1.2.2 VALIDEZ DE LA LEY DE FICK

La validez de la ecuación de Fick has sido ampliamente tratada en la literatura³. En particular en el libro de Crank⁴ se presenta un estudio exhaustivo de sistemas difusivos en donde problemas de índole lineal son resueltos. Se estudia la difusión bajo la condición de que la estructura del material en el cual se difunde no es modificada. Una condición que es común para los sistemas fickianos es que la cantidad de solvente total absorbido es mucho



1.Figura.Curva de Absorción característica de la difusión fickiana..

menor en relación al volumen total del sistema penetrado. Ejemplos en donde se cumple la descripción anterior, son aquellos en donde el solvente es un gas difundiendo a través de un líquido o un líquido difundiendo a través de otro líquido. Estudios realizados por Vieth³ con el CO₂ demuestran que las ecuaciones de Fick son también válidas para sistemas en donde un gas se difunde a través de medios amorfos. Dichos medios amorfos pueden ser aquellos con porosidades como esponjas, cerámicas y plásticos.

No obstante se ha reportado que para sistemas en donde el medio difusivo es una matriz porosa amorfa y el solvente es un líquido orgánico de peso molecular considerable, la ley de Fick falla al describir la difusión. Dichas fallas consisten en desviaciones en las formas de las curvas de absorción características. Se interpreta las anomalías de las curvas como consecuencia de las interacciones de las partículas de solvente con las partículas del material por el cual se difunde. Algunos autores^{3,4,6} establecen que una razón para el explicar porque la ley de Fick no describe la difusión en ciertos sistemas "porosos", es que desde el punto de vista molecular, la difusión ocurre por el movimiento aleatorio de las moléculas, (es decir no se establecen caminos o rutas preferenciales), en tanto que el movimiento de las partículas de solvente a través de una estructura porosa, puede verse constreñido fuertemente por las inhomogeneidades del material.

A la difusión que no se puede describir en términos de la ecuación de Fick se le denomina difusión anómala, término acuñado por primera vez por Alfrey en 1966⁷ quien estudio la difusión en un medio "vítreo" observando comportamientos diferentes con respecto a las predicciones de las ecuaciones (1.16 y 1.17), Una definición formal de la difusión anómala será dada en la sección 1.5.2. Antes de continuar es preciso introducir

una serie de conceptos que nos conduzcan a una definición precisa de la difusión anómala. A continuación se expondrán las propiedades de los polímeros los que son materiales amorfos que pueden ser vistos como medios porosos. Luego de discuten dos fenómenos que son esenciales para que la difusión anómala ocurra: el hinchamiento y la plastificación.

Así mismo se presentarán conceptos referentes a los estados amorfos vítreo y semi-cristalino que constituyen el tema de interés del presente trabajo.

1.3 MATRICES POLIMERICAS COMO MEDIOS POROSOS

Por principio recibe la denominación de polímeros, a áquellas moléculas conformadas por largas cadenas de moléculas individuales, que al enlazarse a través de procesos químicos generan estructuras complejas de redes regulares e irregulares. Estos sistemas tienen la propiedad de poseer pesos moleculares muy grandes. Así el término de macromoléculas, es también usado para referirse a los sistemas poliméricos⁸.

Las propiedades estructurales de estos materiales son muy interesantes debido a las diferentes topologías amorfas, cristalinas y semicristalinas que pueden generarse. Entendemos por amorfo una estructura que no presenta arreglos ordenados y periódicos en la configuración de sus moléculas como en el caso del estado cristalino. Los materiales poliméricos generan "medios porosos" laberínticos, cuyas propiedades mecánicas dependen fuertemente de las propiedades termodinámicas del sistema tales como la temperatura y el potencial químico. Tal ha sido el interés en estos sistemas que actualmente se reconoce una rama de la física llamada física de polímeros.

1.3.1 EFECTOS DE LA DIFUSION EN MEDIOS POROSOS

1.3.2 HINCHAMIENTO

La difusión libre puede sufrir cambios en sus propiedades al aparecer constricciones geométricas en el medio en el que se difunden. La idea de hinchamiento está relacionada con el aumento en las dimensiones del material debido a la existencia de esfuerzos generados por agentes internos. Molecularmente se puede imaginar una visión en donde partículas de solvente son introducidas en el interior de un medio poroso en el cual debido a la topología de las estructuras irregulares y laberínticas se generan una acumulación de partículas en ciertas regiones del material. Se dice que estos efectos "trampa"⁹ ocurren cuando un número aleatorio de partículas de solvente se ve retenido en secciones microscópicas del material ejerciendo fuerzas sobre las estructuras del mismo. Lo anterior causa pequeños desplazamientos de la matriz del material debido a la presencia de microesfuerzos. Esta condición puede traducirse en la modificación de las dimensiones del material por efecto de fuerzas internas. A este fenómeno se le conoce como hinchamiento. Es evidente que un acoplamiento mecánico-difusivo ocurre bajo estas circunstancias.

1.3.3 PLASTIFICACION

Un fenómeno asociado a la difusión anómala es la plastificación, la que ocurre cuando el número de partículas de solvente penetrante en el polímero es capaz de efectuar fuerzas internas lo suficientemente fuertes para "abrir" o deformar las estructuras de los poros. La plastificación puede ocasionar un cambio en la capacidad de las moléculas para difundirse modificando su tasa de movimiento al encontrar más espacios y modificando a la vez los tamaños y distribución de los poros en el material.

Se dice que dichos cambios en las propiedades estructurales y mecánicas del sistema producen la plastificación del mismo. La plastificación puede ser entendida como el reblandecimiento del material, por efecto de altas concentraciones de soluto que se difunden modificando las estructuras de los poros. Por ejemplo, supongamos la difusión en una estructura polimérica la cual está conformada por un conjunto de cadenas de moléculas alineadas unas con otras y que pueden estirarse por efecto de esfuerzos. Dicha configuración corresponde a un polímero elástico como lo sería una liga. Cuando una muestra del polímero se sumerge en un líquido orgánico, las moléculas de solvente se difundirán entre las vecindades de moléculas o "poros" del polímero modificando sus dimensiones. En todo caso el hinchamiento continua hasta que la reacción elástica de la red equilibra la presión osmótica que genera el solvente en el polímero hinchado. La teoría de la Elasticidad ha sido usada para explicar el comportamiento de hinchamiento de sistemas elásticos, con resultados satisfactorios⁷. Otro de los medios porosos que han despertado mucho interés en el estudio de la difusión, es el de los polímeros vítreos. Dichos materiales se caracterizan por la pérdida en la movilidad de moléculas que los componen. Lo anterior trae como

consecuencia modificaciones en las propiedades mecánicas y difusivas con respecto a los polímeros elásticos.

Una visión molecular del estado vítreo, sería la de un conjunto de cadenas de polímeros enredadas o enmarañadas a semejanza de lo que pasa en una madeja de estambre en donde las moléculas están contraídas de manera irregular de tal manera que su movilidad es muy limitada. Macroscópicamente estas sustancias son transparentes y tienen el aspecto del "vidrio" presentando comportamiento mecánico altamente viscoso en unas regiones y elástico en otras. Esta características inducen propiedades viscoelásticas en el material, por lo que el fenómeno de relajación mecánica de las cadenas es importante⁷.

El estudio de la transición vítrea es muy complejo, sin embargo nosotros sólo nos concentraremos con aquellas propiedades estructurales que son determinantes para explicar el proceso de difusión anómala.

1.4 PROPIEDADES DEL ESTADO AMORFO Y SEMICRISTALINO

1.4.1 EL ESTADO AMORFO.

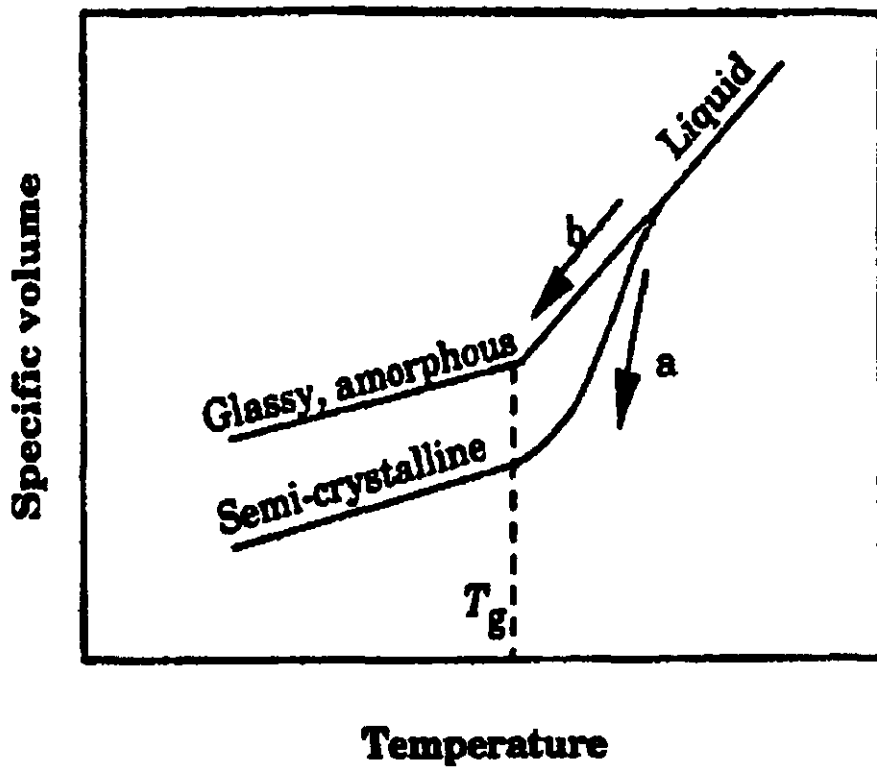
En el lenguaje de la ciencias de materia condensada, dos estados son de interés: el estado cristalino y el estado amorfo. Este último se caracteriza por no exhibir patrones de difracción cristalina, y no poseer una transición de fase de primer orden. Si se considera la estructura de polímeros cristalinos, ésta contrasta con la estructura amorfa que es desordenada. Estos materiales poseen un tendencia de disminuir su flexibilidad con la temperatura , es decir se disminuye la temperatura de un polímero a partir de la la cual en vez de cristalizarse sufre una transición caracterizada por un estado desordenado y con tiempos de relajación mucho mayores comparados con la relajación en el estado líquido.

1.4.2 POLIMEROS EN ESTADO VITREO Y TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA.

A bajas temperaturas y en ciertas condiciones de enfriamiento, los polímeros presentan un comportamiento vítreo en vez de cristalino. Se sabe que la razón de esto se debe esencialmente a dos motivos:

A) A que al ser enfriados, la estructura de cadenas del polímero es irregular y no permite su cristalización aún si la tasa de enfriamiento es baja.

B) El polímero es enfriado a una tasa "rápida" que no permite la cristalización aún tratandose de polímeros con cadenas regulares.



2.Figura.Enfriamiento de un líquido siguiendo dos rutas: cristalización y estado amorfo

La transición vítrea ocurre cuando un polímero líquido es sobrenfriado y sufre un cambio del estado líquido a un estado amorfo, vítreo en donde los efectos de relajación así como de memoria en el material son importantes. A la temperatura en la cual ocurre la transición vítrea se le conoce como temperatura de transición vítrea y se denotará como T_g . En este valor de temperatura ocurren cambios abruptos en las propiedades termodinámicas como el volumen específico, la capacidad calorífica específica y el coeficiente de expansión térmica. Es por esa razón que una forma para determinar T_g en un experimento en donde se sobrenfría un líquido, es monitorear el volumen específico vs temperatura y observar aquel valor en donde el cambio de la pendiente de la gráfica sea brusco. (figura 2). La tendencia para la formación de un vidrio polimérico se debe a la disminución de la flexibilidad en las cadenas del polímero con la temperatura, se observa que en general los grados de movimiento (traslacionales, rotacionales) de las cadenas se ven restringidos enormemente. También como consecuencia de la transición vítrea, surgen cambios en las propiedades mecánicas del material como el aumento en el módulo elástico. La morfología del polímero se modifica cuando se alcanza la transición vítrea. Generalmente arriba de esta temperatura los polímeros están en estado amorfo exhibiendo características elásticas. Se dice que a temperaturas tales que $T \leq T_g$ los polímeros se transforman en vidrios, materiales duros y quebradizos.

Sin embargo se sabe que la T_g puede depender de muchos factores, estructurales y de composición del material; por ejemplo está disminuye con el número de moléculas que componen una cadena polimérica, una dependencia similar se observa para la masa molar de polímero. Otro factor de importancia es la presencia de especies moleculares de bajo

peso molecular dentro del material. Este último es importante pues introduce el concepto de plastificadores las cuales son sustancias que disuelven el polímero separando cadenas entre sí y facilitando el movimiento molecular en el interior del material. Lo anterior produce una disminución de la T_g .

1.4.3 SEMICRISTALINIDAD

Los materiales cristalinos presentan patrones de difracción de rayos x característicos que son consecuencia de la existencia de arreglos ordenados, periódicos y definidos en la estructura del material. En este sentido, las características cristalinas de los polímeros difieren de otros materiales en virtud a que estos materiales no pueden llegar a ser completamente cristalinos, es decir siempre poseen regiones amorfas. Lo anterior es debido a que generalmente existe un gran número de cadenas poliméricas "enmarañadas" en el material lo cual hace casi imposible formar una red 100% ordenada⁸. Los Polímeros amorfos y las regiones amorfas de los polímeros semicristalinos están caracterizados por su temperatura de transición vítrea como se ha mencionado con anterioridad. El grado de cristalinidad y el tamaño de los cristales en el polímero semicristalino determinan cambios en las propiedades físicas del material. Debido a la importancia de lo anteriormente citado se ha definido en la literatura¹⁰ un índice para medir el grado de cristalinidad de un polímero.

La cristalización de un polímero amorfo va siempre acompañada por reducción del volumen de la especie original debido a un incremento en la densidad, ya que que la densidad de los regiones cristalinas es mayor. La fracción de volumen cristalino se define como:

$$x_c = \frac{V_c}{V} \quad (1.15)$$

y puede calcularse a partir de los volúmenes de material cristalino y material amorfo, V_c y V_a , los cuales cumplen la condición $V=V_c+V_a$, siendo V el volúmen total del material. Usando el hecho de que la masa total de material es la suma de las masas cristalina y amorfa es decir : $\rho V = \rho_c V_c + \rho_a V_a$, se tiene que la fracción de volumen cristalino es:

$$\alpha_c = \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \quad (1.16)$$

Donde ρ es la densidad total del material, ρ_c es la densidad de la componente cristalina y ρ_a es la densidad de la componente amorfa. Complementariamente se define la fracción de "amorficidad" como

$$x = (1 - \alpha_c) \quad (1.17)$$

De este modo se puede hablar de materiales semicristalinos al hacer referencia a la cantidad α_c .

1.4.4 PREPARACION DE POLIMEROS SEMICRISTALINOS

Las técnicas para la preparación de polímeros semicristalinos son diversas¹¹. Existen ciertos sistemas poliméricos los cuales al estar en estado amorfo pueden cristalizarse empleando métodos de recocimiento o bien métodos consistentes en la introducción de un gas o líquido el cual cristalice regiones del material. Los métodos de recocimiento emplean altas temperaturas para generar regiones cristalinas. A través de tratamientos de altas temperaturas durante períodos prolongados de tiempo se alcanzan valores altos de cristalinidad. La cristalización por inducción de solvente (SINC), es una técnica en donde un vapor de bajo peso molecular es introducido dentro de una matriz amorfa para generar pequeñas "cristalitas" de material en las cuales la cristalinidad obtenida no es muy grande y el grado de orden en las estructuras es pobre en comparación a las estructuras cristalinas metálicas. Se dice que el material así preparado es semicristalino. La (SINC) es una técnica que produce una cristalización pobre, en el sentido de que las estructuras cristalinas muestran conjuntos de "cristalitas" laminares de bajo grado de organización. La técnica de (SINC) produce dichas estructuras mediante la introducción de un vapor saturado (i.e. clorito de metileno) el cual interacciona con las estructuras amorfas produciendo hinchamientos y plastificación local; es en estos sitios plastificados que las cristalitas se desarrollan y crecen hasta alcanzar su máximo tamaño.¹⁴ El volumen del material cristalizado dependerá del ritmo con el cual se introduzca el gas, siendo la fracción de volumen cristalino del 5 al 20%. Se dice que los materiales preparados con esta técnica son semicristalinos, por poseer una fase amorfa mayoritaria.

El efecto de la aparición de regiones cristalinas afecta las propiedades físicas del material tales como la temperatura de transición vítrea. Se reporta en la literatura¹¹ que la temperatura de transición vítrea aumenta al agregarse una pequeña porción cristalina. Así mismo las propiedades mecánicas presentan cambios en el módulo elástico del material, y el efecto de agregar una porción cristalina al polímero amorfo aumenta dicho módulo.

1.4.5 PLASTIFICACION E HINCHAMIENTO EN EL MEDIO

SEMICRISTALINO

Aparentemente el fenómeno de plastificación expuesto en la sección (1.33) solo puede ocurrir en regiones amorfas del polímero , sin embargo resulta interesante preguntarse si en regiones amorfas en donde existe una pequeña fracción cristalina de polímero puede ocurrir hinchamiento .Lo que intuitivamente se podría pensar, es que las propiedades difusivas se verían afectadas debido a las constricciones mecánicas que imponen dichos "obstáculos cristalinos" para el hinchamiento. Así se esperaría que el hinchamiento facilitado por la plastificación ocurra sólo en aquellas regiones amorfas y que las moléculas de solvente sean incapaces de penetrar en aquellas regiones cristalinas o también denominadas cristalitas. El efecto de la morfología sobre la solubilidad es un factor importante para poder hacer predicciones. De hecho la cantidad total de penetrante deberá depender de la proporción amorfa de la red. Las cristalitas actúan como una red de "uniones" fijas que roban espacios a los poros a través de los cuales las moléculas de solvente pueden transitar. Esto es lo que en la literatura se conoce como efectos entrópicos negativos¹¹ del hinchamiento.

1.5 DIFUSION ANOMALA

1.5.1 DINAMICA DE HINCHAMIENTO

Ya se mencionó que la difusión puede ocasionar tanto hinchamiento en el material donde se difunde así como plastificación dependiendo del grado de concentración. La importancia de describir esta dinámica radica en que es posible hacer una clasificación de la difusión en términos de ciertos mecanismos. Dentro del proceso de hinchamiento de una matriz polimérica por la cual se difunde un solvente de peso molecular alto los siguientes casos pueden presentarse¹².

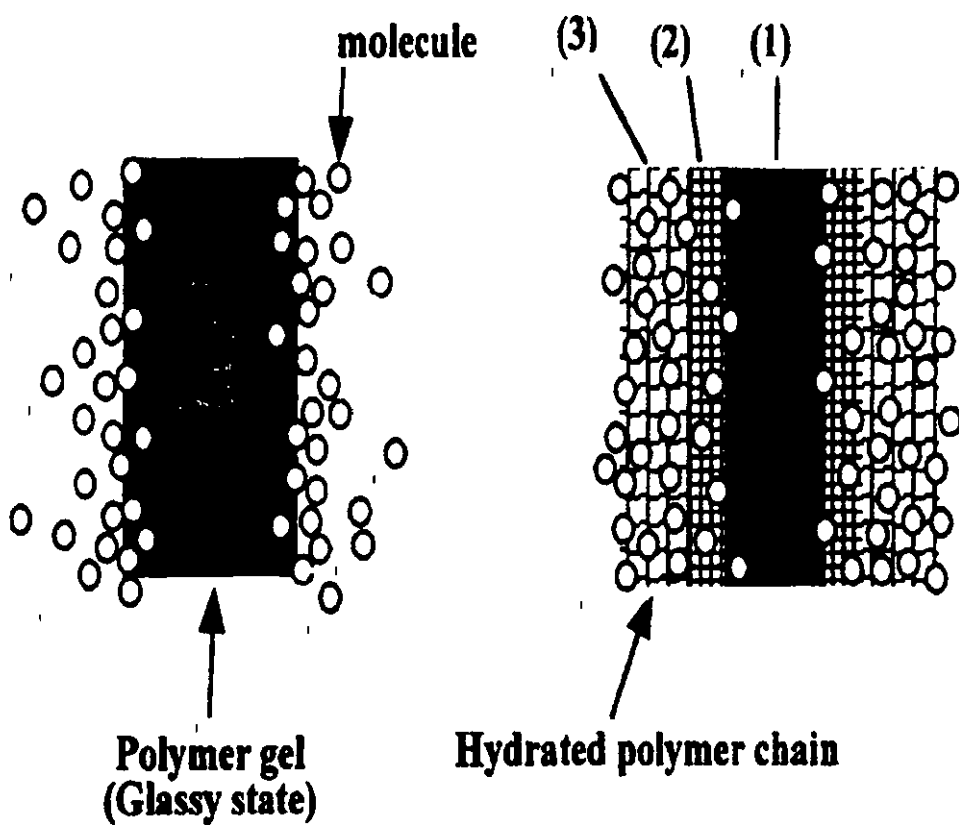
1)Difusión del solvente dentro del polímero. Cuando no existan cambios estructurales de la red polimérica a través de todo el proceso se dice que la penetración del solvente dentro del polímero estará gobernada por la difusión molecular a través de la red. Esta dinámica corresponde a la descripción fickiana.

2)Relajación Mecánica del Material.-Al introducirse un solvente el material se ve perturbado por los esfuerzos generados por el líquido que empuja desde el interior, por lo cual se produce un efecto de relajación mecánica sobre las cadenas moleculares que conforman el material. Debido a estas "relajaciones" aparecen espacios moleculares a través de los cuales las partículas de solvente pueden transitar. El mecanismo citado arriba, ocurre cuando la tasa de difusión del solvente es mucho menor que la tasa de relajación mecánica en el material. Esto significa que la difusión ocurre por medios "mecánicos" al retirarse cadenas de material permitiendo el paso a las moléculas de solvente, existiendo un

ligero hinchamiento. El mecanismo citado aquí se asocia con el término de difusión dirigida por esfuerzos o difusión caso II.

3) Expansión de la red polimérica una vez ocurrida la relajación. Cuando el material se ha relajado, las moléculas de solvente expanden la red siendo ahora la difusión producto de la apertura de "poros" mas diferencias de concentración, a esto se le denomina hinchamiento gobernada por difusión colectiva, es decir el solvente se introduce al material tanto por mecanismos difusivos como mecánicos. Los tres mecanismos se ilustran en la figura 2. El comportamiento de hinchamiento dependerá en cual de de estos proceso llegue a ser dominante en el sistema estudiado. En base a lo expuesto párrafos arriba, se observa que los fenómenos de hinchamiento y plastificación están ligados a nuevas dinámicas difusivas. El caso en donde la difusión es producida por efectos mecánicos recibe el nombre de difusión caso II¹⁵ en referencia a la difusión caso I o fickiana discutida en al sección I. La difusión caso II, se asocia con el término de difusión dirigida por esfuerzos; esto está asociado al mecanismo no. 2 expuesto en la sección 1.5.1. En tanto que aquella difusión en donde ambos mecanismos difusivos se presentan (debido a diferencias de concentración y por acción de esfuerzos) recibe el nombre de difusión anómala o no fickiana.

La difusión anómala se relaciona entonces con cambios en la estructura del polímero y los efectos que ésta produce sobre la solubilidad y la movilidad de las moléculas de solvente. Generalmente dichos cambios ocurren a temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea. El carácter difusivo anómalo se ve reflejado en la forma de las curvas de absorción total del solvente, las cuales presentan discrepancias con la gráfica obtenida



3.Figura.Etapas del hinchamiento 1)Difusion molecular 2)Relajamiento 3)Plasticación

de la solución de la ecuación de Fick (figura 1). Lo anterior es claro pues la definición de absorción esta íntimamente ligada con la manera en que la concentración evolucione con respecto al tiempo (ecuación 1.10). Las formas de las curvas de absorción y desabsorción en la difusión anómala pueden presentar aspectos muy variados dependiendo del material, el solvente estudiado y la temperatura a la que se realice el experimento. Sin embargo se pueden agrupar dichos comportamientos en una clasificación basada en las propiedades de curvatura. En el libro de Crank⁴ se presenta la siguiente clasificación:

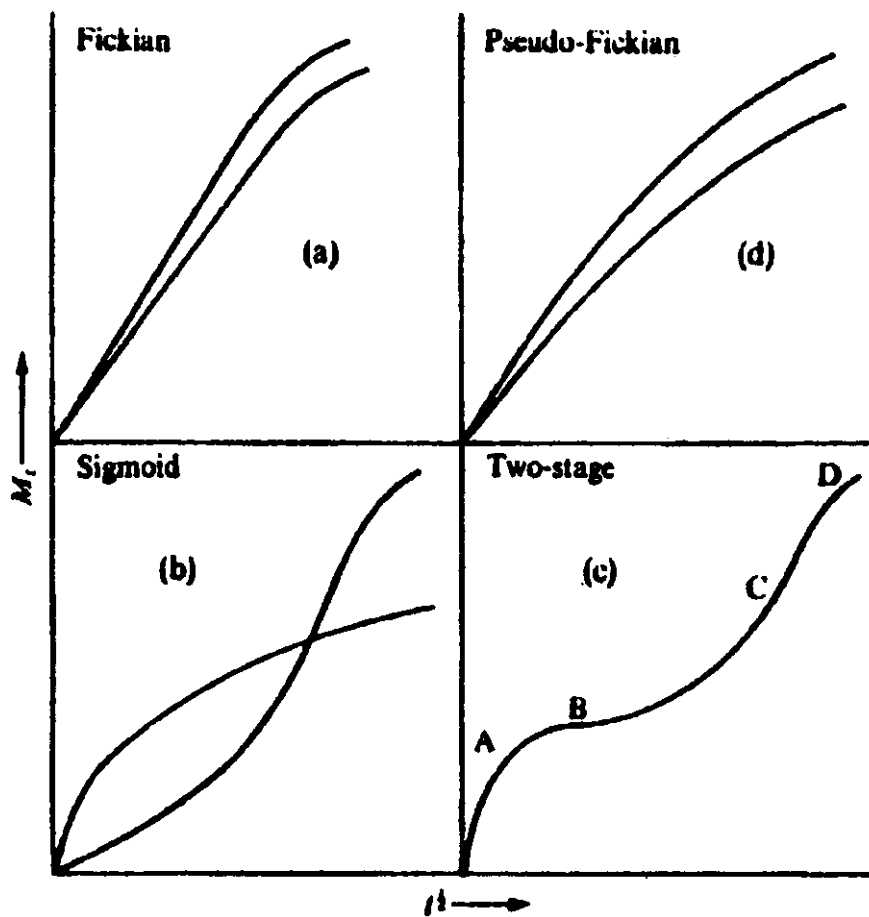
i) Curvas sigmoidales: Curvas en forma de "S", que tiene un solo punto de inflexión el cual aparece frecuentemente alrededor del 50% del proceso difusivo.

ii) Curvas de dos Etapas: Curvas en donde aparecen dos puntos de inflexión . En la primer etapa se observa que a tiempos cortos, el comportamiento con respecto a la raíz cuadrada del tiempo es lineal y se aproxima a un valor de cuasiequilibrio. No obstante el equilibrio no se alcanza y aparece una segunda etapa caracterizada por una curva sigmoidal.

iii) Curvas Pseudofickianas. Caracterizadas por no poseer un comportamiento lineal con respecto a la raíz cuadrada del tiempo durante los primeros instantes de la difusión. Se llama pseudofickiana puesto que se presenta un comportamiento asintótico exponencial hacia el equilibrio igual que en el caso fickiano. En la figura 4 se ilustran los comportamientos anómalos mencionados y se comparan con la curvas fickianas. Alfrey⁷ (1966) propuso que las curvas de absorción a tiempos cortos tienen la forma:

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = kt^n \quad (1.18)$$

En donde k es una constante y n es un número entre 0 y 1. En el caso en que $n=0.5$ se tiene el caso fickiano dado por la ecuación (1.14). En el caso de que $n=1$ se tiene el caso II. Si $n>0.5$ se tiene difusión anómala. Esta clasificación aunque empírica ha permitido predecir en algunos sistemas el carácter difusivo de los mismos. Probablemente una gran cantidad de datos experimentales como los que se reportan en la literatura⁴ puedan clasificarse en términos de algún índice que este basado en cantidades físicas elementales. Un parámetro propuesto que nos permite clasificar el tipo de difusión que puede ocurrir en un sistema fué introducido por Vrentas Hopfenberg y Frish, mismo que permite clasificar el tipo de comportamiento difusivo basándose en parámetros experimentales elementales



4.Figura.Curvas de difusión anómala comparadas con difusión de Fick.

1.5.2 EL NUMERO DE DEBORAH

El número de Deborah originalmente se define en reología como el cociente del tiempo de relajación de un material entre el tiempo de duración de un proceso de perturbación mecánica. En analogía a este número, Vrentas, Hopfenberg y Frish¹⁴ definieron el número de Deborah para la difusión $(Deb)_D$, que se define como el cociente del tiempo de relajación del material polimérico entre el tiempo característico de duración de la difusión:

$$(Deb)_D = \frac{\text{Tiempo de relajación carcterístico}}{\text{Tiempo de difusión característico}} = \frac{D\tau}{l^2} \quad (1.19)$$

Donde τ es el tiempo medio de relajación promedio del polímero, $\frac{l^2}{D}$ es el tiempo en el que ocurre la difusión siendo D es el promedio molar de los coeficientes de autodifusión del polímero y el penetrante, y l es el tamaño característico de la muestra de polímero (i.e el ancho de una membrana, el diámetro de una esfera, el grueso de una película etc.). Este número es un índice para caracterizar el tipo de difusión que se está estudiando, ya que puede determinar cuales de los mecanismos establecidos en la sección (1.5.1) esta presente. Los criterios son:

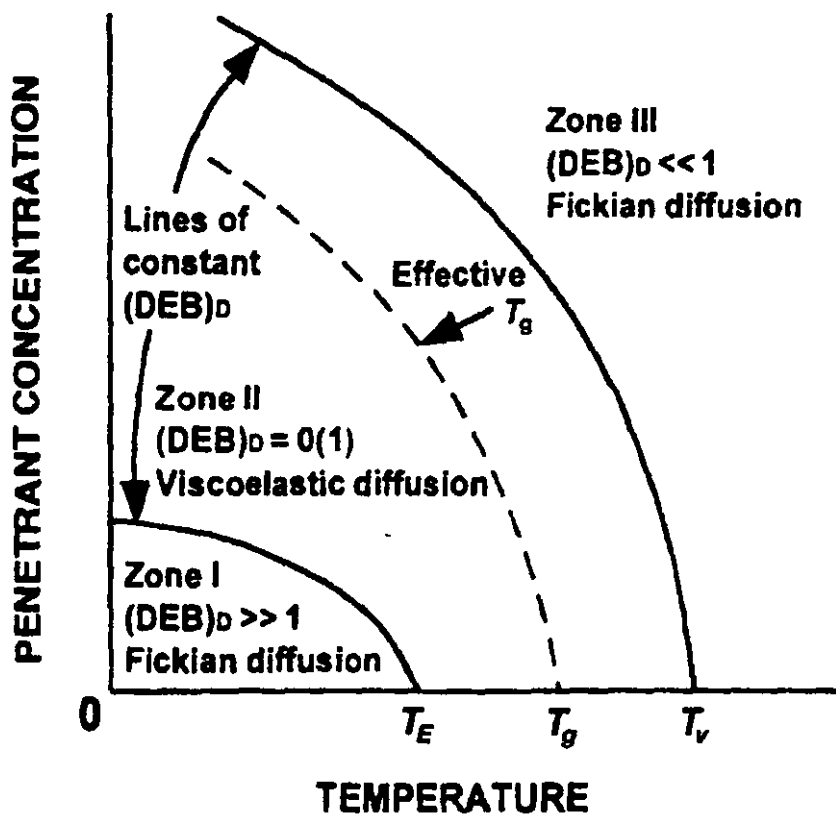
a) Si $(Deb)_D \ll 1$ o $(Deb)_D \gg 1$ se tiene difusión Fickiana, las razones se exponen a continuación:

i) Para $(Deb)_D \ll 1$ implica que los cambios estructurales en el polimero ocurren instantaneamente previos a la difusión.

ii) Para $(Deb)_D \gg 1$ no existe variación en la estructura del polímero durante el proceso de difusión.

b) Si $(Deb)_D=1$ se obtiene un comportamiento anómalo, puesto que los procesos de relajación del material a través del cual ocurre la difusión son comparables los tiempos en que se llevan cabo los procesos difusivos. Molecularmente el "reacomodo" de las cadenas del polímero producido por el "empuje de las partículas de solvente" ocurre simultáneamente al movimiento de las moléculas de solvente. Debido al espectro de tiempos de relajación que puede tener un polímero en particular (lo cual trataremos en el capítulo III), la evaluación del número de Deborah podría no ser unívoca, dependiendo del modo en que el sistema sea perturbado y la forma en que relaje hacia equilibrio. Además si la concentración llega a ser tal que el coeficiente difusivo dependa de esta, otras consideraciones se deben hacer. En el caso en el que las propiedades del material no cambien durante la difusión isotérmica puede especificarse el valor de $(Deb)_D$ si se conoce el tiempo de relajación promedio. En general el número de Deborah para la difusión de un material en particular dependerá de la temperatura, la presión, la concentración y el peso molecular del polímero. Consecuentemente se hablará de Diagramas de Deborah con respecto a las variables anteriormente citadas. Dichos diagramas proporcionan una idea del comportamiento anómalo de la difusión bajo ciertas condiciones específicas. En la figura 5 mostramos un ejemplo de un mapa de Deborah, en donde las variables utilizadas son la concentración y la temperatura. Entonces la difusión en un sistema vítreo puede presentar ambos fenómenos citados párrafos arriba: hinchamiento y plastificación si la concentración de solvente es lo suficientemente grande para producir dichos defectos.

Aquí se muestran las regiones en donde la difusión es fickiana y anómala para el sistema Polimetil-metacrilato metanol.. Es de señalarse una curva correspondiente a la tem-



5.Figura.Diagrama de Deborah para la concentración y la temperatura.

peratura de transición vítrea en donde se define un vecindad alrededor de ésta en donde se verifica el comportamiento anómalo. El modo de construir diagramas de Deborah para una sustancia en particular es en general una cuestión que debe tomarse con cuidado. Vrentas¹⁴ propuso un modelo para construir diagramas de Deborah en el caso de que el coeficiente de difusión sea dependiente de la concentración y la temperatura.

1.6 EL MODELO DE THOMAS Y WINDLE

Se han realizado grandes esfuerzos para describir de manera teórica la difusión anómala. En especial se ha puesto un gran énfasis en el estudio de la difusión caso II. Uno de los modelos más aceptados que predice fielmente las características de la difusión caso II es el modelo de Thomas y Windle¹⁵ Se propone que el proceso difusivo está fuertemente acoplado a la respuesta mecánica del polímero, en el sentido de que la tasa de cambio a la cual el solvente es absorbido debe ser compatible con la tasa de hinchamiento controlada por la deformación. La viscosidad y el coeficiente de difusión son extremadamente sensitivos a la concentración del solvente, produciéndose disminución en la viscosidad y un aumento en el coeficiente de difusión. Estos cambios son debidos a la plastificación causada por la absorción del solvente. Esta dependencia produce las características de la difusión caso II. Sin embargo existen estudios que demuestran que la cantidad de solvente que penetra es determinante para decidir si hay o no plastificación. De acuerdo a Samus et. al¹⁷ esta singular característica depende de la solubilidad molecular del solvente penetrante. La construcción de las ecuaciones de difusión se obtiene de suponer que el potencial químico por

mol de diluyente absorbido en el polímero hinchado, depende de la presión de no-equilibrio producida por los efectos viscosos, esto trae como consecuencia la modificación de la ecuación para el flujo difusivo. Esta presión de no equilibrio juega un papel similar al de una presión osmótica en el tratamiento original de Thomas y Windle¹⁵.

El hinchamiento del polímero ocurre debido a una presión hidrostática que actúa sobre el polímero, la absorción de un mol de diluyente por volumen $V_1 N_A$ causará un trabajo externo $PV_1 N_A$, donde V_1 es el volumen molar del penetrante y N_A el número de Avogadro. La ecuación para el potencial químico de acuerdo a Thomas y Windle es¹⁷:

$$\mu_1 - \mu_o = PV_1 N_A + RT \left(\frac{GV}{\hat{V}} \left[(1 - \phi)^{\frac{1}{2}} - (1 - \phi) \right] + \ln \phi + (1 - \phi) + (1 - \phi)^2 \chi \right) \quad (1.20)$$

Donde G es un parámetro relacionado con la estructura de la red del polímero en cuestión \hat{V}_i es el volumen molecular del solvente, V el volumen del polímero hinchado, ϕ es la fracción de solvente en el polímero hinchado, y χ es el parámetro de interacción del sistema solvente-polímero. Thomas y Windle suponen que el comportamiento químico es ideal por lo que manipulando la expresión (1.20), se llega a que la presión "osmótica":

$$P = \frac{RT}{V_1 N_A} \ln \left(\frac{1}{\phi} \right) \quad (1.21)$$

Aunque el modelo de Thomas y Windle fué generado originalmente para estudiar difusión caso II, se encuentra en la literatura que bajo ciertas modificaciones este modelo puede considerar o predecir otros tipos de difusión anómala.

1.7 DESCRIPCIÓN DE LA CINÉTICA DEL HINCHAMIENTO USANDO EL MODELO DE THOMAS Y WINDLE. EN PELÍCULAS DE POLÍMEROS VITREOS

El dispositivo tradicional en el estudio de la difusión caso II¹⁷ es una película inmersa en líquido penetrante, la cual es adjuntada a un sustrato con el fin de lograr un incremento de volumen en una de las dimensiones en este caso el ancho de la película. Para estudiar el hinchamiento se hacen las siguientes suposiciones:

1) El incremento en volumen hinchado es proporcional a la concentración del penetrante absorbido.

2) La viscosidad del polímero disminuye exponencialmente con el penetrante de acuerdo a:

$$\eta = \eta_0 e^{-M\phi} \quad (1.22)$$

Donde M es un parámetro de ajuste el cual debe determinarse a partir de datos experimentales.

3) La respuesta de un elemento de película a la presión ejercida, es expresada en términos del cambio en la deformación dado por la ley:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{P}{\eta} \quad (1.23)$$

La ecuación anterior se supone válida si se considera un comportamiento netamente viscoso en el material

4) Debido a la naturaleza de la difusión caso II la deformación esta relacionada directamente con el incremento de volumen, se define el radio $k = \frac{\varepsilon}{\phi}$ lo que da como resultado:

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{P}{K\eta} \quad (1.24)$$

Sustituyendo la expresión dada para la presión P ecuación (1.21) en término de ϕ se tiene finalmente:

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{-RT}{V_1 N_A k \eta_0} \ln(\phi) \exp(M\phi) \quad (1.25)$$

Esta es la ecuación que rige la evolución de los perfiles de concentración. Aunque los resultados de la teoría de T&W resultan ser correctos, existen ciertas limitaciones que son relevantes. Por ejemplo se predice difusión nula si la viscosidad longitudinal es muy grande, en contraste con las observaciones experimentales. Otro de los inconvenientes es que el intervalo de hinchamiento es subestimado para valores bajos de ϕ y se sobreestima si ϕ_1 es grande.

Otro de los aspectos notorios en el modelo de T&W es que no consideran efectos de relajación en su formulación, es decir se propone una cinética "viscosa", en lugar de viscoelástica¹⁸⁻²⁰. Dichos efectos viscoelásticos pueden ser tomados en cuenta si se consideran los efectos de relajación de la presión viscosa u osmótica como es llamada en este modelo.

1.8 EL MODELO DE DURNING

Este modelo²¹ se concentra en estudiar la absorción de material de manera diferencial y supone que el potencial químico de equilibrio local esta dado por:

$$\begin{aligned} \frac{1}{RT} (\mu(\phi, T, P_o + \pi) - \mu_1^o(T, P_o)) = \ln a = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial n} \right)_{T, P, n_2} + \frac{1}{RT} \int_{P_o}^{P_o + \pi} \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right) dP \\ = f(\phi, T) + \frac{\pi V_1}{RT} \end{aligned} \quad (1.26)$$

f es una función de la concentración y de la temperatura, π es la presión osmótica V_1 es el volumen molar del solvente, T es la temperatura y R es la constante universal de los gases $R = 8.19 \text{ J/kmol}$. La ecuación (1.26) sigue la misma idea que el modelo de T&W, sin embargo una de las modificaciones con respecto a dicho modelo es relacionar la tasa de cambio de hinchamiento $\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{d\varepsilon}{dt}$ introduciendo la ecuación constitutiva de Maxwell para describir la relajación de los esfuerzos:

$$\eta \varepsilon = \tau \frac{\partial \pi}{\partial t} + \pi \quad (1.27)$$

Donde η es la viscosidad longitudinal de la red y τ es el tiempo de relajación de la misma.

Por otro lado se define el flujo difusivo del solvente como:

$$J_1 = -D \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + \frac{DV}{RT} \left(\frac{\partial f}{\partial \omega} \right)^{-1} \frac{\partial \pi}{\partial \xi} \quad (1.28)$$

Debido al hinchamiento, el tamaño de la película no es constante, por lo que el marco de referencia expresado por la coordenada ξ es variable con el tiempo. Para resolver este problema, Durning introduce un marco de referencia fijo usando la transformación:

$$x = \int_0^{\xi} \hat{V}_2 \phi(x, t) d\xi \quad (1.29)$$

Aquí se introduce un sistema de referencia fijo donde ϕ es la concentración expresada como $\phi = \frac{\rho_1}{\rho_2 \hat{V}_2}$, siendo ρ_1 la densidad del solvente, ρ_2 la densidad del polímero y \hat{V}_2 el volumen molar del polímero. La transferencia del polímero no ocurre a través de superficies de $x = \text{constante}$. Tomando en cuenta (1.29) se calcula la divergencia de la ecuación (1.28) usando la ecuación de conservación de materia y suponiendo que la parte de la actividad que depende de la concentración es $f = \ln \frac{\phi}{\phi_\infty}$ Durning obtiene:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{DV\omega_1}{RTV_2\omega_2} \frac{\partial \pi}{\partial x} \right) \quad (1.30)$$

Esta ecuación está acoplada a la ecuación de Maxwell (1.27) cuya solución en forma integro-diferencial es del tipo:

$$\pi = \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \left[\pi^+ + \hat{V} \frac{\eta}{\tau} \int_0^t \frac{\partial \phi}{\partial t} \exp\left(\frac{-t'}{\tau}\right) dt' \right] \quad (1.31)$$

Se usa la ec.(1.31) suponiendo que los coeficientes no dependen de la concentración y si sustituimos en (1.30) se obtiene:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{D}{\tau} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D + \frac{DV\omega_1\eta}{RTV_2\omega_2\tau} \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) \quad (1.32)$$

La cual resulta ser una ecuación diferencial parcial hiperbólica lineal. La ecuación (1.32) fué estudiado por Durning¹⁷ para para el sistema PMMA-metanol empleando el metodo de transformada de Laplace. El comportamiento de este sistema es sigmoideal en la primera, de dos etapas y finalmente fickiano. Se introducen diferentes valores para el número de Deborah, considerando un espectro de tiempos de relajación desde 10^6 hasta 10^1 . A pesar de su elaboración sofisticada, el modelo de Durning ignora los efectos de plastificación y las no linealidades debidas a los cambios de los coeficientes de transporte. Se considera en la literatura^{22,23} que el modelo de Durning es lineal y válido para sistemas en donde las concentraciones son pequeñas. Una de las cuestiones a discutir es como se modificarían las curvas de absorción en el caso de que los coeficientes de difusión mutua D y el coeficiente de viscosidad longitudinal dependieran de la concentración del solvente penetrante. Lo anterior plantea una dinámica de absorción no lineal, que propondremos en el siguiente capítulo.

CAPITULO II. ECUACIONES DE TRANSPORTE DE LA DIFUSION ANOMALA.

.2.1 TERMODINAMICA IRREVERSIBLE DE LA DIFUSION NO FICKIANA

En este capítulo se obtienen las ecuaciones de transporte para la difusión anómala a partir del formalismo de la Termodinámica Irreversible Extendida. Usando la simplificación del caso unidimensional, se establecen las ecuaciones diferenciales parciales que rigen el comportamiento de la difusión y su acoplamiento con el hinchamiento. Para tomar en cuenta los efectos de plastificación del material durante el proceso de absorción, es preciso considerar modelos para los coeficientes de difusión mutua y de viscosidad longitudinal. En la sección 2.5, 2.6 y 2.8 proponemos dichos coeficientes. El coeficiente de difusión es obtenido usando la teoría del transporte libre de volumen libre debida a Vrentas, mientras que el coeficiente de viscosidad longitudinal se toma de la teoría de Thomas, mencionada en el capítulo I. Modificaciones con respecto a las propiedades del solvente y el coeficiente de difusión en presencia de una fracción cristalina pequeña en el material son analizadas y discutidas.

2.1.1 GENERALIDADES DE LA TERMODINAMICA DE NO-EQUILIBRIO

La difusión al igual que otros fenómenos de transporte es un proceso que cual ocurre "fuera de equilibrio" y cuya dinámica queda fuera de la descripción de la termodinámica

clásica la cual considera sólo estados de equilibrio. No obstante en el pasado se han propuesto teorías termodinámicas con el fin de poder describir y predecir tanto la dinámica como las propiedades de no equilibrio en estos fenómenos. Ejemplos de ecuaciones que expresan la dinámica de parámetros intensivos son la ecuación de Fourier y Fick. La termodinámica Irreversible lineal¹ en base a ideas fenomenológicas, introduce de manera natural el concepto de equilibrio local, de modo que los conceptos de la termodinámica clásica puedan extenderse a situaciones que no estén "muy alejadas del equilibrio" Las variables termodinámicas son distribuciones que dependen de la posición y del tiempo. La teoría de esta termodinámica irreversible se basa en la entropía de equilibrio, la cual es una función de estado de las variables locales como son la energía interna, el volumen, y el número de moles en el caso de un sistema abierto. A diferencia de la termodinámica clásica es preciso complementar la información termodinámica con principios de conservación de materia, energía, momento etc. En el caso de la entropía, ésta no cumple una ecuación de conservación. En vez de esto, se habla de una ecuación de balance, lo cual implica la producción de la misma. Lo anterior evidencia el carácter irreversible de los sistemas fuera de equilibrio. La noción de flujos termodinámicos es también parte del formalismo. De manera natural, éstos aparecen en la descripción de los fenómenos de transportes (flujo de calor, materia, momento etc). Este formalismo contempla ecuaciones constitutivas del sistema las cuales son relaciones lineales entre los flujos y las fuerzas termodinámicas, éstas últimas representadas como variaciones lineales de parámetros intensivos: temperatura, momento, materia, carga eléctrica.

2.2 TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA

Se sabe que en el marco teórico introducido por la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL), existen ciertos fenómenos irreversibles que no son descritos adecuadamente por el mismo. En el libro de García-Colín²⁴ de Termodinámica Irreversible Lineal se señalan cuales son estas limitantes, en donde se evidencia que las variables locales son insuficientes para la descripción de los sistemas fuera de equilibrio. Entre los fenómenos considerados como "fenómenos más allá del equilibrio local" se encuentra aquellos sistemas en donde los efectos de relajación de los flujos son importantes. Por relajación entendemos aquellos procesos que para alcanzar el equilibrio necesitan de un tiempo característico y que pueden inducir efectos de memoria durante su evolución hacia el equilibrio. Una termodinámica que considera los efectos arriba citados, es la termodinámica Irreversible Extendida que denotaremos como (TIE)³, la cual propone un marco teórico en donde se proponen como variables termodinámicas en un régimen "mas allá del equilibrio local" a los flujos.

Mediante un marco axiomático en donde se postula la existencia de una entropía generalizada que es una función convexa de las variables locales y de los flujos, TIE se erige como un formalismo capaz de resolver la paradoja de la propagación con velocidad infinita de los disturbios térmicos planteada en la TIL y que fué señalada por Cattaneo hace más de 50 años. La TIE supone la existencia de una entropía generalizada la cual, además de ser función de las variables locales conservadas (energía interna, volumen específicos y concentración) $s=s(u,v, q_i, p^v, \dot{P}_{ij}^v)$ es también función de los flujos físicos: q_i, p^v, \dot{P}_{ij}^v calor y tensor de tensiones viscoso (su traza y la parte sin traza).²³

Las propiedades de esta entropía así definida son:

1. Es una cantidad aditiva
2. Es una función convexa de todas las variables.
3. Su tasa de producción es localmente positivo

Este formalismo desarrollado desde la década de los setenta, se compara con la teoría cinética del Modelo de 13 Momentos de Grad²⁴, la cual evidencia a los flujos físicos como "nuevas variables termodinámicas fuera de equilibrio". Se asume que es válida una relación de Gibbs para representar a la entropía generalizada en forma diferencial:

$$ds = T^{-1}du + pT^{-1}dv + \alpha_{10}vq_i dq_i + \alpha_{11}vp^v dp^v + \alpha_{12}\dot{P}_{ij}^v d\dot{P}_{ij}^v \quad (2.1)$$

Donde las cantidades α_{ij} son coeficientes fenomenológicos con la propiedad algebraica de ser cantidades invariantes de los flujos (i.e la traza).

2.2.1 DEDUCCION DE LAS ECUACIONES DE EVOLUCION DEL FLUJO DIFUSIVO.

En particular la entropía puede depender de otros flujos tales como el difusivo. Este es el caso que nos interesa, el flujo del solvente con respecto a la velocidad baricéntrica J_1 . El punto de partida lo constituye la ecuación generalizada de Gibbs²⁵ en donde se incluye el flujo difusivo y el potencial químico.

$$ds = T^{-1}du + pT^{-1}dv - T^{-1}\mu'd\phi - v\alpha_{10}J_1dJ_1 - \alpha_{11}vp^v dp^v - \alpha_{12}v\dot{P}_{ij}^v d\dot{P}_{ij}^v \quad (2.2)$$

En donde ϕ es la concentración de la componente penetrante de bajo peso molecular, y $\mu' = \mu_1 - \mu_2$ es la diferencia entre los potenciales químicos específicos del solvente penetrante y de la matriz polimérica. T y P son la temperatura y la presión absolutas, \dot{P}_{ij}^v es el tensor de esfuerzos viscoso del material y $\alpha_{10}, \alpha_{11}, \alpha_{22}$ son parámetros relacionados con coeficientes fenomenológicos.²⁶ Siguiendo el procedimiento de la TIE se supone que el flujo de entropía depende de los flujos disipativos y tiene la forma:

$$J_s = T^{-1}q_i - T^{-1}\mu'J_1 + \beta_o vp^v dp^v + \beta_2 \dot{P}_{ij}^v d\dot{P}_{ij}^v \quad (2.3)$$

Las ecuaciones de balance de energía y de masa son:

$$\rho \frac{du}{dt} = -\frac{\partial q_i}{\partial x_i} + P_{ij}^v : \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \quad (2.4)$$

$$\rho \frac{d\phi}{dt} = -\frac{\partial J_i}{\partial x_i} \quad (2.5)$$

Con \dot{P}_{ij}^v el tensor de esfuerzos y v_i la velocidad baricéntrica, además se supone que no hay fuerzas externas sobre el cuerpo. Ahora si tomamos la derivada de la ecuación (2.2) la multiplicamos por ρ y sustituimos las ecuaciones (2.4) y (2.5) se tiene:

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} = & -T^{-1} \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + T^{-1} \mu \frac{\partial J_i}{\partial x_i} + T^{-1} P_{ij}^v : \dot{V} + T^{-1} p^v \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \alpha_{10} J \cdot \frac{dJ}{dt} - \alpha_{11} p^v \frac{dp^v}{dt} \\ & - \alpha_{12} \dot{P}_{ij}^v : \frac{d\dot{P}_{ij}^v}{dt} \end{aligned} \quad (2.6)$$

El siguiente paso es utilizar la ecuación de balance de entropía con lo que la creación de entropía es igual a la divergencia del flujo de entropía dado por 2.3 más el término calculado en 2.6 :

$$\rho \frac{ds}{dt} + \frac{\partial J_i}{\partial x_i} = \sigma \quad (2.7)$$

Se obtiene la expresión:

$$\begin{aligned} \sigma = & J_i \left[-\frac{\partial(T^{-1}\mu)}{\partial x_i} - \alpha_{10} \frac{dJ_i}{dt} + \frac{\partial(\beta_2 \dot{P}_{ij}^v)}{\partial x_j} + \frac{\partial(\beta_0 p^v)}{\partial x_i} \right] + q_i \cdot \frac{\partial T^{-1}}{\partial x_i} \\ & + p^v \left[-T^{-1} \frac{\partial v_i}{\partial x_i} - \alpha_{10} \frac{dp^v}{dt} + \beta_0 \frac{\partial J_i}{\partial x_i} \right] + \dot{P}_{ij}^v \left[-T^{-1} \dot{V} - \alpha_{21} \frac{dc}{dt} + \beta_2 \frac{\partial J_i}{\partial x_j} \right] \end{aligned} \quad (2.8)$$

Si se considera un situación isotérmica $q_i=0$, la ecuaciones de evolución de los flujos J_1 y p^v y \dot{P}_{ij}^v son compatibles con el carácter positivo de la creación de entropía, esto es:

$$\sigma = \theta_1 J_{i1} \cdot J_{i1} + \theta_0 p^v p^v + \theta_2 \dot{P}_{ij}^v : \dot{P}_{ij}^v \geq 0 \quad (2.9)$$

Esta es una de las hipótesis de TIE, a saber, el suponer que la creación de entropía es un funcional semipositivo en formas bilineales de los flujos. Por lo tanto $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ son semipositivos definidos. Igualando los coeficientes de la expresión (2.8) con los de (2.9) se obtiene:

$$-T \frac{\partial \mu}{\partial x_i} - \alpha_1 \frac{dJ_{i1}}{dt} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\beta \dot{P}_{ij}^v) + \frac{\partial(\beta_\alpha p^v)}{\partial x_i} = \theta_1 J_i \quad (2.10)$$

$$-T \frac{\partial v_i}{\partial x_i} - \alpha \frac{dp^v}{dt} + \beta_\alpha \frac{\partial J_i}{\partial x_i} = \theta_0 p^v \quad (2.11)$$

$$-T \dot{V} - \alpha_2 \left(\frac{dP^v}{dt} \right) + \beta_\alpha \frac{\partial J_i}{\partial x_j} = \theta_2 p^v \left(\frac{dP^v}{dt} \right)^\circ \quad (2.12)$$

Los coeficientes indeterminados pueden ser encontrados comparando con ecuaciones o modelos fenomenológicos, y quedan expresadas en términos de coeficientes como son: la viscosidad cortante, volumétrica y el coeficiente de difusión.

$$\theta_1 = (\tilde{D}T)^{-1}, \theta_2 = (\zeta T)^{-1}, \theta_3 = (2\eta T)^{-1} \quad (2.13)$$

Puede utilizarse una expresión que involucre la concentración en vez del potencial químico. Se transforma el gradiente del potencial químico en términos del gradiente de concentración $\frac{\partial \phi}{\partial x_i}$ así como el coeficiente de difusión $D = \tilde{D} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c_i} \right)$. Con esta notación las ecuaciones de evolución de los flujos llegan a ser:

$$\tau_1 \frac{dJ_i}{dt} + J_i = -D \frac{\partial \phi}{\partial x_i} + \tilde{D} T \frac{\partial}{\partial x_j} (\beta \dot{P}_{ij}^v) + \tilde{D} T \frac{\partial(\beta_\alpha p^v)}{\partial x_i} \quad (2.14)$$

$$\tau_0 \frac{dp^v}{dt} + p^v = -\xi \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \xi T \beta \frac{\partial J_i}{\partial x_i} \quad (2.15)$$

$$\tau_2 \frac{d\dot{P}_{ij}^v}{dt} + \dot{P}_{ij}^v = -2\eta \dot{V} + 2\xi \eta T \beta \frac{\partial J_i}{\partial x_j} \quad (2.16)$$

Simplificaciones para resolver estas ecuaciones pueden hacerse considerando el caso unidimensional. El flujo difusivo es predominante en un sentido. Esto en la práctica ocurre, puesto que el grosor de una película de matriz polimérica es considerablemente mucho menor que las dimensiones restantes del material. Otro de los hechos experimentales que se observan es que la rapidez del fluido es nula en proceso de difusión anómala por lo que $v=0$. Los tiempos de relajación de los flujos son despreciables también debido a la acción continua del baño en el que se sumerge la película. Si introducimos las suposiciones anteriores eliminamos términos y nos quedamos con una sola componente del tensor de esfuerzos, a saber aquella que actúa en dirección del flujo difusivo (un esfuerzo longitudinal) P_{xx}^v , las ecuaciones (2.14 , 2.15, 216) se convierte en:

$$J_x = -D \frac{\partial \phi}{\partial x_i} + \tilde{D} T \beta \frac{\partial P_{xx}^v}{\partial x_i} \quad (2.17)$$

$$\tau_2 \frac{dP_{xx}^v}{dt} + P_{xx}^v = \eta_l T \beta \frac{\partial J_x}{\partial x} \quad (2.18)$$

Donde η_l es la viscosidad longitudinal. Estas ecuaciones muestran que existe un acoplamiento entre el flujo difusivo y la componente del tensor de esfuerzos viscosos. Es de apreciarse la obtención de una ecuación tipo Maxwell-Cattaneo modificada para el tensor de esfuerzos

viscoso. La física que describe este sistema es sin duda muy rica, pero podemos citar como rasgo fundamental la aparición de procesos difusivos debidos a la presión viscosa. Por razones de notación de ahora en adelante llamaremos a la componente del tensor viscoso $P_{xx}^v = P$. La presión viscosa es una cantidad de no-equilibrio asociada con las propiedades viscoelásticas del sistema, ésta se suele asociar con la presión osmótica en el sentido de que. Solo cuando el equilibrio es alcanzado estas cantidades son iguales en magnitud.

2.2.2 POTENCIAL QUIMICO DE NO EQUILIBRIO

Aunque las ecuaciones de la termodinámica extendida predicen el acoplamiento del flujo difusivo con la presión viscosa existen coeficientes indeterminados que es preciso encontrar. En la siguiente sección presentamos un cálculo en donde se expresan estas constantes utilizando argumentos de fisicoquímica basados en la idea de un potencial químico de no equilibrio. A partir de las ideas de Thomas y Windle se ha propuesto que la actividad química de un solvente en el sistema binario solvente-polimero viene dado por la expresión:

$$\mu(\phi, T, P_o + \pi) - \mu^\circ(T, P_o) = RT \ln a = RT f(\phi, T) + \int_{P_o}^{P_o + \pi} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right) dP$$

Donde $\mu^\circ(T, P_o)$ es el potencial químico del solvente de referencia, a es la actividad, la cual se propone igual a una función de la temperatura y la concentración, hecho bien conocido de la literatura⁸. Además se introduce una contribución debido al "trabajo osmótico de no equilibrio" $\pi \hat{V}_1$ así definido en la Teoría de Thomas y Windle, siendo \hat{V}_1 el volumen molar del solvente. De este resultado uno puede reescribir la ecuación 1.29. del capítulo 1

de una manera más conveniente:

$$\mu(\phi, T, \pi_o + \pi) = \mu_o(T, \pi_o) + RTf\phi_c, t) + \pi\hat{V}_1 = \mu(\phi, T)_{eq} + \pi\hat{V}_1 \quad (2.20)$$

El flujo difusivo sera simplemente:

$$J_i = -\tilde{D} \frac{\partial}{\partial x} (\mu(\phi, T, \pi_o + \pi)) = -\tilde{D} \frac{\partial}{\partial x} (\mu(\phi, T)_{eq} + \pi\hat{V}_1)$$

El flujo difusivo calculado de acuerdo a la termodinámica extendida puede ser escrito como:

$$J_i = -\tilde{D} \frac{\partial}{\partial x} (\mu - T\beta P) \quad (2.21)$$

De donde surge la identificación $-T\beta = \hat{V}_1$. donde esta cantidad es el volumen molar.

2.3 ECUACIONES DIFERENCIALES PARCIALES DE LA

DIFUSION ANOMALA

Se puede observar que el conjunto de ecuaciones (2.17 y 2.18) de los flujos, es idéntico al propuesto en el modelo debido a Durning ecuaciones (1.30) y (1.34) Identificando los coeficientes de ambos conjuntos de ecuaciones tenemos lo siguiente:

$$\tilde{D} = \frac{\hat{V}_1 \omega_1}{\hat{V}_2 \omega_2} \frac{D}{RT} \quad (2.22)$$

$$-T\beta = \hat{V}_1 \quad (2.23)$$

La constante adimensional $\frac{\hat{V}_1 \omega_1}{\hat{V}_2 \omega_2}$ es la razón entre el producto del volumen por la fracción

de masa de la componente de solvente entre la componente del polímero, la cual aparece, debido a la forma de definir la concentración usada por Durning, éste establece que $\phi = \frac{\omega_1}{V_2\omega_2}$. Esta definición de ϕ no es la única pero es útil porque proporciona las unidades correctas al término del flujo difusivo dependiente de la presión viscosa. En efecto, el factor $\frac{\hat{V}_1}{RT}$ tiene unidades del inverso de la presión. De estas observaciones se deduce que las ecuaciones de los flujos ecuaciones (2.17) y (2.18) son:

$$J_i = -D \frac{\partial \phi_1}{\partial x} - D \frac{\hat{V}_1}{RT} \frac{\omega_1}{V_2\omega_2} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) \quad (2.24)$$

$$\tau_2 \frac{dP_{xx}^v}{dt} + P_{xx}^v = -\eta \hat{V}_1 \frac{\partial J_{x1}}{\partial x} \quad (2.25)$$

Usando el principio de conservación de materia ecuación (1.3) y tomando la divergencia en (2.24) se obtiene que:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(\phi(x,t)) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\hat{V}_1}{RT} \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} \right) D(\phi(x,t)) \frac{\partial P}{\partial x} \right) \quad (2.26)$$

$$\tau \frac{\partial P}{\partial t} + P = \eta \phi(x,t) \hat{V}_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (2.27)$$

Este es un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales acopladas no lineales. En donde consideramos la no linealidad en la dependencia de los coeficientes.

Antes de desarrollar las expresiones (2.26 y 2.27) nótese el segundo miembro de la derecha de la ecuación 2.25 aparece un término difusivo debido a la presión viscosa, la cantidad: $\frac{\hat{V}_1}{RT} \left(\frac{\omega_1}{\omega_2 V_2} \right)$, tiene unidades del inverso de la presión por concentración, así

que este segundo término tiene unidades de concentración. Evidentemente la forma de elegir la definición de concentración hecha por Durning es completamente arbitraria, pero por conveniencia elegimos estas en virtud a que en la mayoría de los trabajos publicados en la literatura esta es usada. La dependencia del coeficiente de difusión mutua con respecto a la concentración genera un conjunto de ecuaciones diferenciales no lineales las cuales al ser desarrolladas son:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D(\phi(x, t)) \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial D(\phi(x, t))}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} + D(\phi(x, t)) \frac{\hat{V}_1}{RT} \left(\frac{\omega_1}{\hat{V}_2 \omega_2} \right) \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\hat{V}_1}{RT} \frac{\partial D(\phi(x, t))}{\partial x} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (2.28)$$

Usando la regla de la cadena:

$$\frac{\partial D(\phi(x, t))}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2.29)$$

Lo que finalmente da

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D(\phi) \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial D(\phi)}{\partial \phi} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \frac{\hat{V}_1}{RT} \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} \right) D(\phi) \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\hat{V}_1}{RT} \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} \right) D(\phi) \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 \frac{\partial P}{\partial x} \quad (2.30)$$

$$\tau \frac{\partial P}{\partial t} + P = \eta(\phi) \hat{V}_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (2.31)$$

Se obtiene una ecuación diferencial parabólica no lineal de segundo orden la cual esta acoplada a la ecuación de evolución de la presión viscosa. Evidentemente la solución de

dichas ecuaciones no es trivial y se tiene que buscar aproximaciones adecuadas, además de modelar los coeficientes $D(\phi)$ y $\eta(\phi)$.

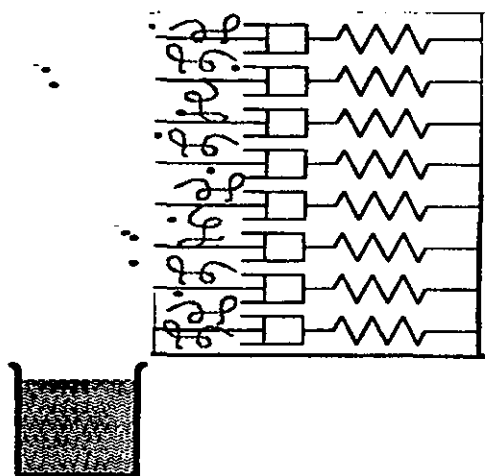
La aproximación con la cual se trabajará ignorará los términos cuadráticos en los gradientes (tanto de concentración como de presión viscosa) suponiendo que el grado de plastificación es débil. Lo que se dice es que se perturba a la estructura de la película polimérica introduciendo un volumen del solvente que no rebase el 10% del total del volumen del polímero. Lo anterior está reconocido¹⁷ en la literatura y está asociado al término de absorción no diferencial. Adicionalmente se tratará sólo con solventes cuya propiedad para el hinchamiento sea débil, esto tiene que ver con la capacidad de solubilidad del solvente y el tamaño molecular del mismo.

Como primera aproximación para estudiar la difusión bajo las circunstancias mencionadas del medio, sólo se consideran los términos no lineales debidos a la dependencia de los coeficientes con la concentración. Una condición que deben satisfacer dichas expresiones para los coeficientes es la de no cambiar apreciablemente durante el proceso difusivo. No cambiar apreciablemente puede traducirse como aumentaren un orden de magnitud.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D(\phi) \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\hat{V}_1}{RT} \left(\frac{\omega_1}{\hat{V}_2 \omega_2} \right) D(\phi) \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad (2.32)$$

$$\tau \frac{\partial P}{\partial t} + P = \eta(\phi) \hat{V}_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (2.33)$$

El flujo difusivo está acoplado con la presión viscosa a semejanza de los que ocurriría con la presión osmótica sobre una membrana. Esto es ilustrado en la figura 8, la presión "os-



6.Figura.Difusión acoplada al comportamiento viscoelástico del material.

mótica" sobre la película es resistida por el esfuerzo ejercido por las cadenas de polímero vítreo las cuales pueden ser modeladas como elementos de Maxwell constituidos por resortes y elementos viscosos conectados en serie. La componente de la presión viscosa P se identifica con una "presión osmótica" del solvente debido a la unidimensionalidad del modelo.

2.3.1 CONDICIONES INICIALES Y DE FRONTERA

Para resolver el conjunto de ecuaciones (2.32) , (2.33) es necesario introducir las condiciones iniciales y de frontera, que representan las condiciones del sistema. Dichas condiciones están dadas en términos de las características de los experimentos. Se considera que la película a estudiar está en contacto en sus dos caras paralelas con un baño de solvente y que las condiciones de frontera en ambas son las mismas. De acuerdo al modelo de Durning²¹ la presión viscosa en el interior de la película de polímero debe ser cero lo que equivale a considerar que el penetrante ejerce presión nula sobre el centro rígido del material. Existe una presión en la membrana que limita el material con el solvente. Supongamos que existe penetrante en ambas caras de la película unidimensional, esto equivale a decir que:

$$P = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < x < l \\ p^+ & \text{si } x=0, l \end{cases} \quad (2.34)$$

Donde p^+ es el valor de la presión que el solvente ejerce sobre las paredes del material, que de acuerdo a la teoría de Thomas y Windle debe estar dada por:¹⁷

$$\ln a^+ = \ln \left(\frac{\phi^+}{\phi^\infty} \right) + \frac{p^+ V_1}{RT} \quad (2.35)$$

Esta expresión proviene de considerar la ecuación del potencial químico (2.19) dada en la sección 2.2.4. Al instante $t=0$, la actividad es a^+ conformada por dos componentes: una función de la concentración $f(\phi) = \ln \left(\frac{\phi^+}{\phi^\infty} \right)$ (hecho bien conocido de la fisicoquímica de mezclas e introducido por la teoría de Thomas y Windle) y un segundo término debido a la acción de la presión "osmótica" p^+ . Las condiciones iniciales para la concentración son:

$$\phi(x, 0) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < x < l \\ \phi^+ & \text{si } x=0, l \end{cases} \quad (2.36)$$

Al sumergirse la película, la cantidad de solvente dentro del material es igual a cero, lo que significa que sólo las fronteras, es decir las caras laterales se encuentran en contacto con el solvente a una concentración inicial ϕ^+ . Esta cantidad está relacionada con la actividad química inicial a^+ y con la presión osmótica p^+ mediante la ecuación (2.35). Las condiciones de frontera para el sistema dadas en $x = 0, x = l$ para todo tiempo t son las condiciones de Long-Richman²¹. Estas condiciones establecen que la capacidad de absorción del solvente aumenta con el tiempo hasta alcanzar el estado de equilibrio especificado por ϕ^∞ . Estas expresiones son:

$$\phi(0, t) = \phi(l, t) = \phi^+ + (\phi^\infty - \phi^+)(1 - \exp(-\frac{t}{\tau})) \quad (2.36)$$

El tiempo en el que se alcanza la cantidad máxima de material absorbido dependerá de las características de relajación del material, es decir a tiempos mayores al tiempo de relajación, el material habrá hinchado y generará esfuerzos que se opongan a la absorción de más solvente, con lo que se alcanza un valor de equilibrio para la concentración final en cada cara de la película. Finalmente las condiciones de frontera de la presión viscosa se encuentran de la expresión del potencial químico en la frontera ecuación (2.19) de donde:

$$P(0, t) = P(l, t) = \frac{RT}{\bar{V}_1} \left[\ln a^+ - \ln \left(\frac{\phi(0, t)}{\phi^\infty} \right) \right] \quad (2.37)$$

Esta relación exhibe que la presión en los extremos de la película está acoplada con la concentración por lo que alcanza un valor de equilibrio una vez que se llega al valor ϕ^∞ .

Siendo el valor de equilibrio $P_{eq} = \frac{RT}{\hat{V}_1} \ln a^+ = p^+ + \frac{RT}{\hat{V}_1} \ln(\frac{\phi^+}{\phi^\infty})$

2.4 MODELO PROPUESTO PARA EL COEFICIENTE DE DIFUSION MUTUA

2.4.1 EL MODELO DE VRENTAS

La teoría del volúmen libre proporciona una base razonable para predecir el coeficiente de difusión mutua el cual llamaremos D . Vrentas²⁷⁻²⁸, et al. han realizado diversas investigaciones desde el año de 1975 con el fin de encontrar una expresión que proporcione una relación entre el coeficiente de difusión mutua y los coeficientes de autodifusión. Se utiliza el formalismo de Bearman concerniente a la idea de que la difusión depende de la fricción que las moléculas ejercen entre si o bien en contra de otras; además se ha demostrado que la dependencia con los coeficientes D_1 de autodifusión del solvente y D_2 coeficiente de autodifusión del polímero cumplen la condición $D_1 \gg D_2$, que intuitivamente nos dice que la movilidad del sistema es más debida las moléculas ligeras de solvente que a las cadenas semifijas en estado vítreo. Vrentas proporciona una forma para el coeficiente difusivo²⁷:

$$D = \frac{\rho_2 V_2 \rho_1}{RT} \frac{D_1}{1 - \left(\frac{D_1}{D^*}\right)} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1}\right)_{T,P} \quad (2.38)$$

Donde ρ_i es la densidad de la componente $i=1$, correspondiente al solvente e $i=2$ al polímero V_2 es el volumen parcial específico del polímero y μ_1 el potencial químico del solvente por unidad de mol, la cantidad D^* ²⁷ esta definida según:

$$D_1^* = \frac{RT M_1}{\rho_2 \zeta_{11} N_A^2} \quad (2.39)$$

Siendo M_1 el peso molecular del solvente y ζ_{11} el coeficiente de fricción y N_A el número de Avogadro. Esta ecuación ha sido ampliamente discutida en la literatura²⁹ y exhibe que el coeficiente de difusión mutua depende tanto de la temperatura como del peso molecular del solvente, hechos que son consistentes con la experimentación.³¹ De especial interés ha sido una aproximación de la ecuación (2.34) en donde se desprecia el término $\frac{D_1}{D^*}$, dicha suposición puede hacerse si se considera que los efectos de fricción son pequeños, esto ocurre si $\zeta_{11} \ll 1$, entonces $D^* \gg D_1$ lo cual puede ocurrir en el caso de soluciones diluidas. La ecuación 2.38 se reduce a:

$$D = \frac{\rho_2 V_2 \rho_1 D_1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_{T,P} \quad (2.40)$$

Vrentas efectuó un estudio en el sistema Etilbenzeno- Poliestireno²⁸ en donde se demuestra que el orden de término $\frac{D_1}{D^*} = 1 \times 10^{-4}$. Por otro lado, cuando no tiene validez la aproximación (2.40) debido a las concentraciones altas, es preciso introducir un aproximación que proporcione una nueva expresión Vrentas J.S y C. M Vrentas³⁰ sugieren un modelo para evaluar $1 - \left(\frac{D_1}{D^*}\right)$, que consiste en desarrollar este término en potencias de la concentración:

$$1 - \left(\frac{D_1}{D^*}\right) = a + b\phi_1 + c\phi_1^2 + e\phi_1^3 \quad (2.41)$$

Físicamente este término puede interpretarse cambios estructurales que pudieran ocurrir en virtud a los efectos de fricción en el sistema, pues el término D^* está relacionado con la fricción que las moléculas de solvente efectúan consigo mismo y con la fricción que las moléculas de solvente ejercen sobre el polímero. Es importante discutir esto, pues un

desarrollo en series de la concentración es introducido para explicar modificaciones en las propiedades del coeficiente de difusión mutua del sistema. Imponiendo condiciones límite a de la derecha (2.41) de la ecuación propuesta es posible obtener los coeficientes a,b,c,e, dichas son:

$$(1) \frac{D_1}{D^*} = 1 \quad \text{si } \phi = 1 \quad (2) \quad \frac{D_1}{D^*} = 0 \quad \text{si } \phi = 0 \quad (3) \quad D = D_2 \quad \text{si } \phi = 1$$

$$(4) \left(\frac{\partial \left[\frac{D_1}{D^*} \right]}{\partial \phi_2} \right)_{\phi=0} = 1$$

cuatro condiciones es posible resolver el sistema para las cuatro incognitas, finalmente se obtiene los coeficientes indeterminados:

$$D = \frac{\rho_2 V_2 \rho_1}{RT} \frac{D_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_{T,P}}{\rho \phi_{11}^2 + (1 - \phi_1)(1 + \phi_{11})} \quad (2.43)$$

Donde

$$\rho = \frac{M_1 V_1}{M_2 V_{20}} \left(\frac{D_1}{D_2} \right) \quad (2.44)$$

Esta expresión es general y válida para sistemas amorfos y nos dice que el coeficiente de difusión mutua depende de la temperatura las masas moleculares del solvente y el polímero.

2.5 MODELO DEL COEFICIENTE DIFUSIVO EN MATERIALES VITREOS

A continuación calculamos el coeficiente de difusión considerando el caso de un sistema polímero-vítreo- solvente orgánico. Los cálculos que se realizan en las secciones 2.5 y 2.6 constituyen una propuesta para el desarrollo de esta tesis. Dos coeficientes quedan indeterminados por el momento, estos son: el potencial químico del solvente y el coeficiente de difusión mutua. Ahora bien las características de un sistema en particular estarán determinadas por la elección de modelos para μ_1 y para D_1 , por lo que es preciso dar modelos para dichos coeficientes. En el caso del coeficiente de autodifusión de las moléculas nos preguntamos por el modo en que éstas avanzan por un sistema compuesto por una red amorfa con "obstáculos más o menos espaciados".

2.5.1 GENERALIDADES DE LA TEORIA DE VOLUMEN LIBRE DEL TRANSPORTE.

Esta teoría desarrollada originalmente por Cohen y Turnbull²⁸ propone que la autodifusión de moléculas se lleva a cabo mediante un mecanismo de ocupación y liberación de volúmenes elementales producidos por causas térmicas o aleatorias, digamos fluctuación. Dos tipos de volúmenes elementales son supuestos: uno consistente de volúmenes intersticiales los cuales se expanden con la temperatura. Los volúmenes intersticiales tienen la propiedad de estar distribuidos uniformemente entre las especies de las moléculas dadas. Este tipo de volumen es denotado como V_{FI} . El segundo tipo es de "huecos" distribuidos discontinuamente y cuya redistribución no genera aumento de energía denotados como

V_{FH} . Estos últimos tienen la propiedad de tener el espacio disponible para el transporte molecular. Se cumple que el volumen libre total es:

$$\hat{V}_F = \hat{V}_{FI} + \hat{V}_{FH} \quad (2.45)$$

Así el coeficiente de autodifusión de las moléculas se presenta en términos de probabilidades de que una partícula tenga suficiente energía para superar fuerzas atractivas y en la probabilidad de que las fluctuaciones locales puedan generar un hueco del tamaño lo suficientemente grande para que la molécula pueda "saltar" hacia él, esto es:

$$D_1 = D_{o1} \exp\left(\frac{-\gamma \hat{V}_1}{\hat{V}_{FH}}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT^*}\right) \quad (2.46)$$

Donde \hat{V}_1 es el volumen crítico de huecos requerido para que la molécula salte a la nueva posición y γ es el factor de encimamiento debido a que el mismo volumen está disponible para más de una molécula. La cantidad E^* es la energía crítica para que una molécula supere las fuerzas que ejercen sobre ellas sus vecinos y D_{o1} es el coeficiente a temperatura de transición vítrea. Estas mismas ideas pueden ser aplicadas en el caso de un polímero vítreo o elástico. Esto se consigue al redefinir el volumen libre de los huecos por molécula, como el número total de huecos del sistema dividido entre el número de moléculas de solvente más el número de unidades que saltan de las cadenas de polímero (lugares producidos por el movimiento de las moléculas de polímero). La siguiente ecuación introducida por Vrentas²⁸ es una modificación para el caso de una mezcla binaria conformada por polímero y solvente.

$$D_i = D_o \exp \left[-\frac{E}{RT} \right] \exp \left[-\frac{\omega_1 \hat{V}_1 + \omega_2 \xi \hat{V}_2}{\frac{V_{FH}}{\gamma}} \right] \quad (2.47)$$

$$\frac{V_{FH}}{\gamma} = \omega_2 \frac{K_{11}}{\gamma_1} (K_{12} + T - T_{g1}) + \omega_2 \frac{K_{12}}{\gamma_2} (K_{22} + T - T_{g2}) \quad (2.48)$$

Las constantes que aparecen en las expresiones (2.47 -2.48) se explican a continuación. Se hace referencia a un índice *i* para indicar que se trata de la componente *i*-ésima donde *i*= 1,2 siendo *i*=1 correspondiendo 1 para solvente y 2 para el polímero. : La cantidad \hat{V}_i es el volumen libre específico de "huecos" requerido para un salto de la componente, ω_i es la fracción de masa , T_{gi} es la temperatura de transición vítrea de la componente en estado puro. La expresión ξ es el radio de volumen molar crítico de una unidad disponible para "saltar" de solvente hacia un hueco . El coeficiente de difusión tiene un término de interacción térmica siendo E^* la energía de activación que la molécula necesita para escapar de la atracción de sus vecinos. En la ecuación (2.48) aparece el término V_{FH} , que es el volumen libre promedio de hueco por gramo de mezcla y γ representa el factor de traslape promedio el cual es introducido debido a que el mismo volumen libre esta disponible para más de una "partícula que brinca de un hueco a otro" . El coeficiente γ_i que aparece en la ecuación (2.48) representa el factor de traslape de los volúmenes libres de cada componente. Finalmente K_{11} y K_{12} son parámetros de volumen libre característicos del solvente. Lo mismo se puede decir acerca de los parámetros K_{22} y K_{12} con relación al polímeros. Si se trabaja a temperaturas cercanas a la transición vítrea puede suponerse que el término relacionado con la energía de activación es cercano a la unidad., es decir $E \ll KT$ y por tanto despreciable.

2.5.2 EL POTENCIAL QUIMICO DE FLORY -HUGGINS DEL SOLVENTE EN PRESENCIA DE UNA FRACCION CRISTALINA.

Uno de los resultados clásicos de la física de polímeros es el modelo de Flory Huggins.³¹ Esta teoría se ha utilizado para construir la termodinámica de un sistema en donde se considera una mezcla compuesta por una fase líquida y otra sólida (el polímero). Usando el ensamble microcanónico de la mecánica estadística, es posible hallar mediante argumentos combinatorios la entropía del sistema. La expresión del número de microestados necesaria para calcular la entropía, toma en cuenta las posibles configuraciones o modos posible en las cuales las partículas de polímero y solvente pueden colocarse. Este modelo ha demostrado tener gran éxito en la descripción de mezclas no diluidas, de lo que se desprende su utilidad en sistemas amorfo. El potencial químico del solvente esta dado por:

$$\mu = RT \left\{ \frac{GV}{\hat{V}_1} \left[(1 - \phi^{1/3}) - (1 - \phi) \right] + \ln \phi + (1 - \phi) - \chi(1 - \phi)^2 \right\} \quad (2.49)$$

Siendo ϕ la concentración del solvente expresado como fracción de volúmen. Es de destacarse que este potencial químico, es el que se introdujo en la teoría de Thomas y Windle presentada en el capítulo I. Donde G es el parámetro de red molecular, \hat{V}_1 es el volúmen molecular del diluyente, V es el volumen del polímero no hinchado y χ es el parámetro de interacción el cual considera la atracción entre las partículas de solvente y de polímero. Destaca el primer término entre corchetes de la ecuación (2.49), el cual considera las constricciones entrópicas de la red molecular sobre el movimiento de las partículas de solvente y las tres últimos que normalmente aparecen en el potencial químico derivado por la teoría de Flory-Huggins. Si existe un volumen de material cristalino, la cantidad de polímero con

capacidad de hinchamiento será $V_i = V - V_c$ que en términos de la fracción de volumen cristalino α_c es:

$$V_i = V\left(1 - \frac{V_c}{V}\right) = V(1 - \alpha_c) \quad (2.50)$$

El cual no es sino el volumen total de polímero sin hinchar multiplicado por la amorficidad definida como $\kappa = 1 - \alpha_c$. Considerando la fracción cristalina, la ecuación 2.49 se modifica como:

$$\mu = RT \left\{ \frac{GV(1 - \alpha_c)}{\hat{V}_1} \left[(1 - \phi^{1/3}) - (1 - \phi) \right] + \ln \phi + (1 - \phi) - \chi(1 - \phi_1)^2 \right\} \quad (2.51)$$

Otro factor que debe considerarse es que las regiones cristalinas son relativamente inaccesibles a las moléculas del líquido. Se espera entonces en promedio, que el líquido contenido en estas áreas sea menor que en las regiones amorfas. Lo anterior es importante pues en el caso de aquellos solventes que causan efectos de hinchamiento significativo, las regiones cristalinas actúan como enlaces cruzados lo que produce un efecto entropico desfavorable que limita la interacción máxima del solvente con el polímero. Entonces debe considerarse una modificación al parámetro de interacción de Flory Huggins³², el cual es una función de la fracción de volumen del material amorfo ϕ elevada a la potencia $-5/3$, esto es:

$$\chi = \chi_0 + \rho_a \phi_1^{-5/3} \frac{V(1 - \alpha_c)}{M_c} \quad (2.52)$$

Donde M_c es el peso molecular entre enlaces cruzados, ρ_a la densidad de la fracción amorfa, $V(1 - \alpha_c)$ es el volumen de polímero amorfo y χ_0 es el parámetro de Flory-Huggins

en ausencia de material cristalino. Ahora que el potencial químico del solvente es conocido explícitamente es posible evaluar la ecuación 2.38, para ello se deriva con respecto a la densidad y usando la regla de la cadena se obtiene el coeficiente de difusión mutua en términos de la concentración del solvente:

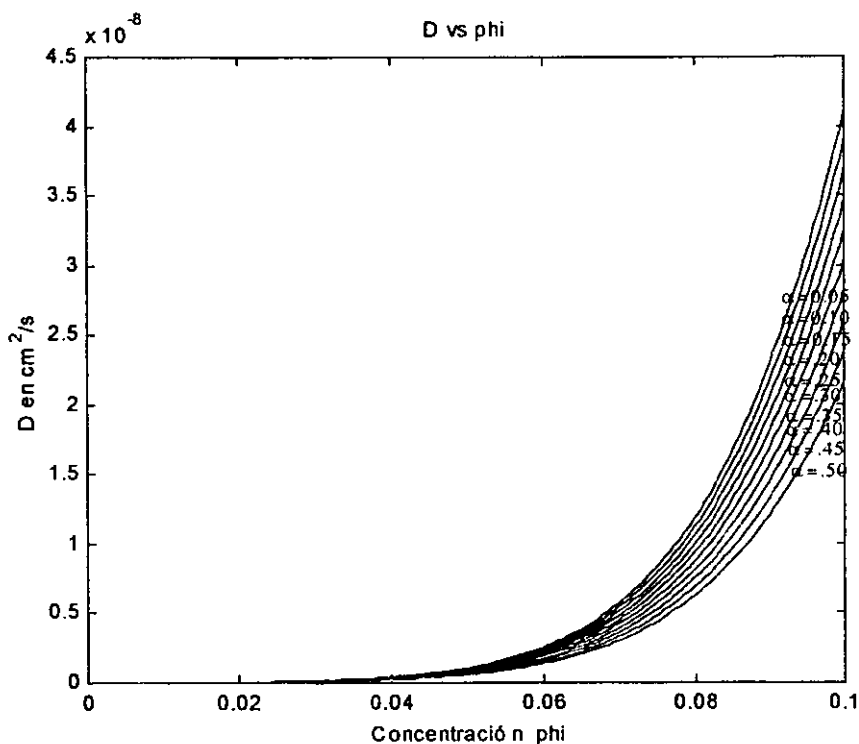
$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1}\right)_{T,P} = \hat{V}_1 RT \left\{ \frac{GV(1-\alpha_c)}{3\hat{V}_1} (1-\phi_1)^{-2/3} + \frac{1}{\phi_1} + 2\chi\phi_1 - 1 \right\} \quad (2.53)$$

Finalmente sustituyendo este resultado en la ecuación (2.39) se tiene:

$$D(\phi) = \frac{\frac{GV(1-\alpha_c)}{3\hat{V}_1} (1-\phi_1)^{-2/3} + \frac{1}{\phi_1} + 2\chi\phi_1 - 1}{\alpha_1\phi_1^2 + (1-\phi_1)(1+2\phi_1)} D_1 \quad (2.54)$$

2.6 COEFICIENTE DE DIFUSION ANOMALA EN EL SISTEMA POLIETILENO -TEREFTALATO. METANOL

Una vez calculado el coeficiente de difusión mutua es preciso evaluar su comportamiento con respecto a la concentración y la temperatura en un sistema en particular. Se ha elegido el sistema polietileno-tereftalato -metanol (PET). El sistema polimérico muestra un comportamiento semicristalino de baja cristalinidad, mientras que el líquido metanol es un agente que produce un bajo hinchamiento. Las características del sistema apuntan hacia un resultado catalogado como no lineal débil. Con el fin de visualizar la forma del coeficiente de difusión para el material en cuestión propuesto, debemos introducir las constantes necesarias para la evaluación de (2.54). En el apéndice I se presenta una tabla con todos aquellos parámetros necesarios para evaluar los coeficientes de difusión mutua obtenidos del Poly-



7.Figura.Coeficiente de difusión vs concentración para diferentes valores de fracciones de volumen cristalino.

mer Handbook de Brandrup I. y del estudio de caracterización de Shaow para el sistema citado sistema PET -metanol.^{33,35,36} Hecho lo anterior se grafica D vs ϕ en el intervalo $[0,0.1]$ considerando volúmenes cristalinos desde 0.05 hasta .5.

Un comportamiento que salta a la vista es el carácter creciente de las curvas con respecto a la concentración. Pasando en forma exponencial de un valor de $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ hasta ordenes de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ cuando la concentración ha alcanzado el valor de 0. 1. Cabe

destacar que el valor típico del coeficiente de difusión del polímero cuando se encuentra en estado vítreo es del orden de $10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$, lo que indica que al existir esta dependencia del coeficiente con la concentración induce un incremento de casi 2 ordenes de magnitud en D , lo que contribuye a la plastificación del material.

Una característica que también vale la pena destacar, es que para valores pequeños de concentración $\phi \ll 0.1$ el coeficiente difusivo es prácticamente constante. La grafica (7) deja ver la relación con respecto a la cristalinidad, Como era de esperarse al incrementarse el valor de α el coeficiente de difusión va "frenando" su crecimiento "exponencial" lo que está vinculado con la desaparición de espacios por donde el solvente pueda difundirse. No obstante esta atenuación es débil, lo que se atribuye a la pobre organización estructural de las cristalitas, las cuales pueden considerarse tentativamente como un tipo de obstáculos rígidos dentro de la estructura amorfa.

Como ya se ha mencionado las modificaciones hechas al coeficiente de difusión mutua de un solvente a través de una matriz amorfa se han hecho considerando que el grado de cristalinidad es pequeño, esto establece limitaciones con respecto a que valores de α_c puedan utilizarse si se considera esto como una perturbación en el cálculo del coeficiente difusivo amorfo. Las consecuencias de esto serán consideradas al aplicarse este coeficiente en las ecuaciones diferenciales, en donde con mayor detalle podremos apreciar el efecto de la cristalinidad.

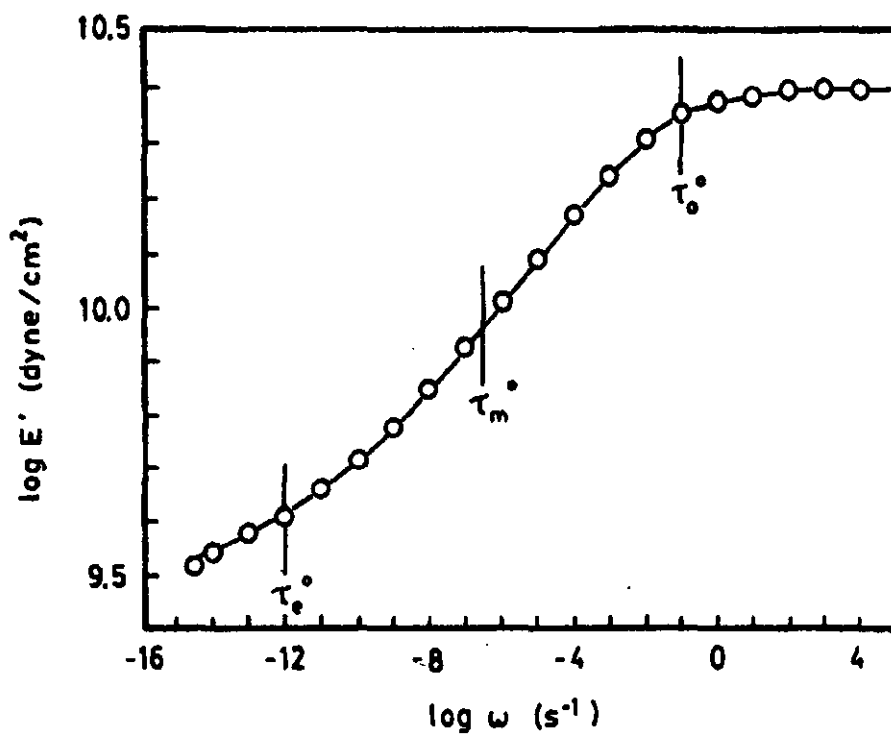
2.7 PROPIEDADES MECANICAS Y DE RELAJACION EN POLIMEROS SEMICRISTALINOS

2.7.1 TIEMPOS DE RELAJACION CARACTERISTICOS DEL PET

De acuerdo a las ecuaciones (1.69) y (1.70), la relación que gobierna la evolución de los esfuerzos viscosos obedece la relación tipo Maxwell-Cattaneo:

$$\tau \frac{\partial P}{\partial t} + P = \eta \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (2.55)$$

Donde ε es la deformación, τ es el tiempo del tiempo de relajación del material que se define como: $\tau = \frac{\eta}{E}$ resultado bien conocido en la literatura⁸, donde E es el módulo elástico del material y η es la viscosidad longitudinal. Esto quiere decir que considerando cambios en las propiedades estructurales podrían presentarse cambios en los tiempos de relajación del material, lo cual evidentemente afectará las propiedades difusivas a través del acoplamiento de las ecuaciones diferenciales (1.67) y (1.68). Los tiempos de relajación pueden ser obtenidos de un modo indirecto usando información mecánica del sistema. Durning ha predicho para el PET tiempos de relajación en el caso no lineal, empleando datos de la curva maestra del logaritmo del módulo de tensión $\log E$ vs $\log \omega$ el logaritmo de la frecuencia angular $\omega = \frac{1}{\tau}$ ³⁵. Es posible apreciar tres regiones en donde se identifican 3 tiempos de relajación, que se denotan por los puntos de inflexión en la curva (Figura 8). Se presenta esta gráfica obtenida de los datos de Ward³⁸ para el PET semicristalino.



8.Figura.Grafica del logaritmo del modulo Elástico vs el inverso del tiempo de relajacion. Los puntos de inflexión indican 3 zonas de transición.

Donde los tiempos de relajación son $\tau_0 = 10s$ $\tau = 1x10^6s$ $\tau = 10^{12}s$. mismos que están relacionados con propiedades termodinámicas como la temperatura y las fracciones de volúmenes penetrante. Ferry³⁸ propuso una relación para evaluar los tiempos de relajación en términos de la ecuación de WLF (Williams, Landel y Ferry) característica de la teoría del volumen libre, esta es:

$$\tau_n(T, \phi_{eq}) = a_{TC}(T, T_g)\tau_n \quad (2.56)$$

Donde:

$$\log(a_{TC}(T, T_g)) = \frac{-17.74(T - T_g)}{51.6 + T - T_g} \quad (2.57)$$

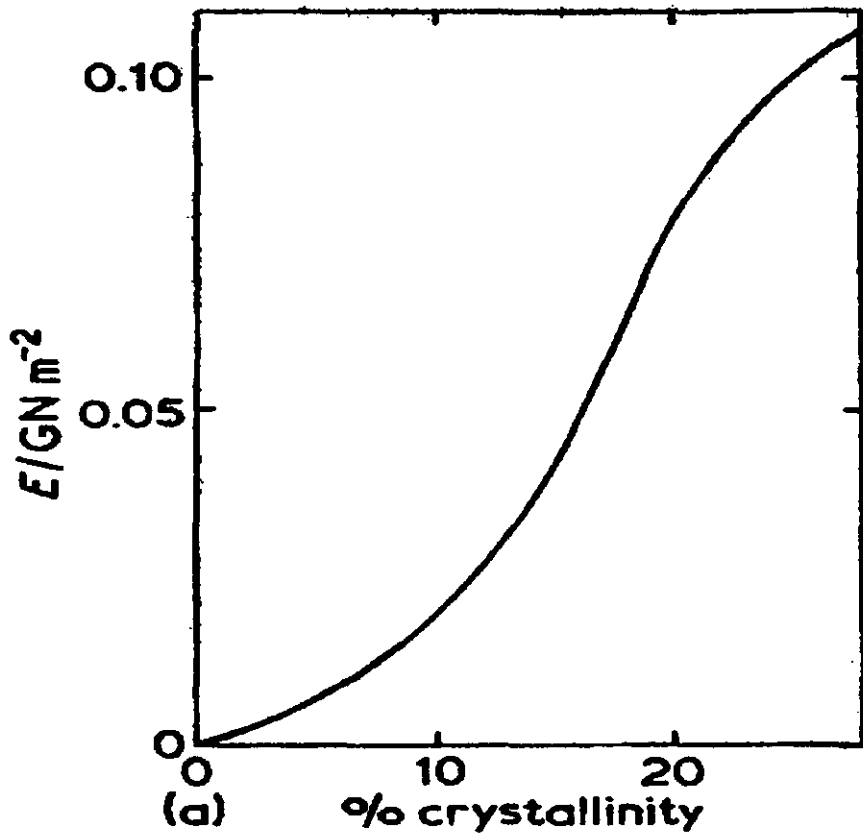
y a_{TC} es el factor de ajuste. Esta ecuación es obtenida de manera elemental a partir de la teoría de volumen libre y su significado puede exponerse a continuación: supongamos que un polímero se comporta como un material viscoelástico teniendo un tiempo de relajación τ . De la ecuación de Maxwell recordamos que $\tau = \frac{\eta}{E}$ donde suponemos que sólo la viscosidad depende de la temperatura, entonces existe una relación entre la viscosidad y el tiempo de relajación del material. Ahora existe un estado de referencia el cual ya fue mencionado en el capítulo 1, que es el estado de transición vítrea característico de un material amorfo viscoelástico. Nos preguntamos por la razón del comportamiento de $\eta(T)$ con respecto a $\eta(T_g)$ siendo T_g la temperatura de transición vítrea. De este modo el factor de ajuste se define comparando el valor de la viscosidad en el estado vítreo con aquel a temperatura arbitraria T, esto es: $a_{TC}(T, T_g) = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}$. Incidentalmente esta

definición es también válida para el tiempo de relajación. Al definirse $\ln(\eta(T)) = \ln A + B(1/f_g - 1)$ como función del la fracción de volumen libre en estado vítreo $f_g = (T - T_g)\alpha - f$ y de ciertas constantes A , B el resultado para el factor de ajuste es el dado por (2.56). El resultado (2.57) permite evaluar los tiempos de relajación del sistema en términos de la temperatura, el volumen de solvente penetrante en equilibrio y la temperatura de transición vítrea del material.

2.7.2 EFECTOS EN LAS PROPIEDADES MECANICAS DE LA COMPONENTE ELASTICA DEBIDAS A REGIONES SEMICRISTALINAS.

La presencia de cristales en un polímero tienen un efecto profundo en el comportamiento mecánico del material. Un incremento en el módulo de Young ocurre (ver figura 9) debido a la cristalización, cuando el grado de cristalinidad aumenta de 0 a 0.25³⁹. La relación entre el módulo de Young y la cristalinidad se sabe que es lineal en este intervalo. No obstante el módulo elástico depende además del grado de cristalinidad, de las dimensiones del material, y la distribución espacial de los cristales. Si consideramos que los cristales inmersos en una matriz amorfa no tienen una orientación preferencial, (es decir éstos homogéneamente distribuidos) se pueden despreciar el efecto de la distribución espacial de los mismos⁴⁰. Un modelo sencillo que toma en cuenta la dependencia del módulo con respecto al grado de cristalinidad α_c es el modelo de Voigt¹⁷:

$$E_{tot}(\alpha_c) = E_{crist}\alpha_c + E_{amorfo}(1 - \alpha_c) \quad (2.58)$$



9.Figura.Modificación del Modulo elástico debido a la presencia de una fracción de volumen cristalina.

Donde E_{tot} es una cantidad promedio del módulo elástico en el material, E_{crist} es el módulo que tendría el material suponiendo una cristalinidad de 1, y E_{amorfo} es el módulo elástico del material en estado amorfo. Esta expresión establece una relación lineal entre el módulo elástico total del material y la cristalinidad, su validez está restringida a valores menores de 0.25. Se encuentra que para el polietileno tereftalato (PET) el valor del módulo en promedio es de¹⁴ $E_{amorfo} = 3 \times 10^9 \text{ N/m}^2$.

Se ha reportado experimentalmente por Russel³³ que el módulo elástico para un material cristalizado usando la técnica de SINC tiene un valor característico del orden de $5 \times 10^9 \text{ N/m}^2$.

En el caso concreto del módulo elástico, la cristalinidad del material estudiado puede modificar dicho valor de acuerdo a lo discutido en la sección 2.21 haciendo al material "más rígido". Al evaluarse la ecuación 2.58 el resultado obtenido fue $E = 3.4 \times 10^9 \text{ GPa}$. Gracias a este cálculo nos damos cuenta de que el valor del módulo se ve incrementado por una cantidad de $0.4 \times 10^9 \text{ GPa}$ al aumentarse una fracción del 20 % de material cristalino.

2.8 EL COEFICIENTE DE VISCOSIDAD LONGITUDINAL.

El otro parámetro por modelar es el coeficiente de viscosidad longitudinal de la fase amorfa del material. Una camino para proponer un modelo para esta cantidad es utilizar la definición del tiempo de relajación como función de la viscosidad. De la relación (2.50) se tiene que :

$$\eta = \tau E \quad (2.59)$$

Se sabe que durante el proceso de difusión y la plastificación del material, η es una función de la concentración del penetrante y la temperatura ⁴⁰. Como se señaló en la sección anterior, el módulo elástico es una cantidad que depende de la cantidad de fracción cristalina por lo que se esperaría que: .

$$\eta = \eta(T, \phi, \alpha) \eta(T, \alpha, \phi), = \tau(T) E(\alpha) \Phi(\phi) \quad (2.60)$$

En donde $\Phi(\phi)$ es una función de la concentración por determinar y el factor $\tau(T)$ es aquel

obtenido por la ecuación(2.55) y $E(\alpha)$ es el modulo elástico modificado por la cristalinidad. En la literatura existe un modelo empírico para la viscosidad dependiente de la concentración propuesto por Thomas y Windle¹⁷ quienes introducen una dependencia exponencial del tipo:

$$\eta = \eta_o \exp(-M\phi) \quad (2.61)$$

Donde η es el coeficiente de viscosidad longitudinal, η_o es el valor de la viscosidad inicial de la matriz. Pueden realizarse identificaciones de estos coeficientes con aquellos que se proponen suponiendo lo siguiente:

$$\eta_o = \tau(T)E(\alpha) \quad y \quad \Phi(\phi) = \exp(-M\phi) \quad (2.62)$$

Se evalua el valor de η_o del PET sin "hinchar" considerando el tiempo de relajación de 10^5 s, se toma una temperatura de $T=300$ K, cristalinidad de 0.2 y la temperatura de transición vítrea del PET $T=333$ K. El cálculo da $\eta_o = 4.3 \times 10^{14}$ Ns/m². Si se efectua el mismo cálculo pero suponiendo que la cristalinidad es cero se obtiene 3×10^{14} N*s/m², esta diferencia como se ve no es apreciablemente grande. Finalmente se debe determinar el coeficiente M de acuerdo a Thomas y Windle cuyo valor debe estar entre 10 y 30, dependiendo de la capacidad del solvente para plastificar el material. Una forma "empírica" de calcular M es conocer el valor de la viscosidad y la concentración a la cual se plastificado el material, este valor se obtuvo de la literatura³⁷. Para una concentración de $\phi^* = 0.1$, la viscosidad final es de $\eta_{final} = 1 \times 10^{13}$ por lo tanto despejando M de la ecuación (2.62) y sustituyendo los valores de equilibrio $\phi^* \eta_{final} = 1 \times 10^{13}$, se obtiene que $M=14$. La ley de plastificación para el coeficiente de viscosidad es por lo tanto:

$$\eta = 4.3 \times 10^{14} \cdot N \cdot s/m^2 \exp(-14.35\phi) \quad (2.63)$$

Este modelo de plastificación ha sido ampliamente utilizado en la literatura con resultados aceptables.

CAPITULO III. RESULTADOS OBTENIDOS DEL MODELO PROPUESTO DE DIFUSION UNIDIMENSIONAL ANOMALA

3.1 DIFUSION ANOMALA UNIDIMENSIONAL

En este capítulo se particulariza el modelo general obtenido en el capítulo II, para el sistema polietileno-tereftalato metanol (PET). Para tal fin se introducen los parámetros correspondientes para la evaluación de los coeficientes de difusión y viscosidad. En la solución del sistema se consideran dos etapas: una etapa inicial de absorción y una etapa de hinchamiento a tiempos largos. Se cálculo la solución de las ecuaciones diferenciales que describen la dinámica del sistema utilizando técnicas de análisis numérico. Se presenta una evolución de comportamientos de la difusión iniciando desde el extremo fickiano hasta el extremo anómalo. Esto se hace como sigue:

caso 1) Se calcula la solución suponiendo válida la ecuación de Fick, considerando un sistema totalmente amorfo.

caso 2) Como siguiente aproximación se considera difusión con acoplamiento de esfuerzos en donde los coeficientes son constantes.

caso 3) Se calcula la solución para el caso anterior pero donde ahora los coeficientes dependen de la concentración.

caso 4) Finalmente se calcula el caso completo en donde se considera que el sistema es semicristalino y sufre la plastificación.

3.1.1 SISTEMA DE ECUACIONES GENERALES

En el capítulo II se dedujeron y discutieron un conjunto de ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento de la difusión anómala a través de un medio amorfo. Modificaciones y correcciones con respecto a la presencia de una pequeña cantidad de material cristalino fueron propuestas al modelarse los coeficientes de viscosidad longitudinal y difusión introduciendo como parámetro la fracción de volumen cristalina. El sistema de ecuaciones obtenido en el capítulo II sección 2.3 describe la dinámica difusiva, así como la evolución de la deformación de la película estudiada. La novedad del modelo propuesto es el acoplamiento entre propiedades difusivas y mecánicas. Las ecuaciones referidas son:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D(\phi) \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\hat{V}_1}{RT} \left(\frac{\omega_1}{\hat{V}_2 \omega_2} \right) D(\phi) \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

$$\tau \frac{\partial P}{\partial t} + P = \eta(\phi) \hat{V}_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (3.2)$$

Condiciones iniciales:

$$P = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < x < l \\ P & \text{si } x=0, l \end{cases} \quad \phi = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < x < l \\ \phi^+ & \text{si } x=0, l \end{cases} \quad (3.3)$$

Y condiciones de frontera de Long y Richman:

$$\phi(0, t) = \phi(l, t) = \phi^+ + (\phi^\infty - \phi^+) (1 - \exp(\frac{-t}{\tau})) \quad 0 < t < \infty \quad (3.4)$$

$$0 < t < \infty$$

los coeficientes de difusión y la viscosidad longitudinal son:

$$D(\phi) = \frac{\frac{GV(1-\alpha_c)}{3\hat{V}_1}(1-\phi_1)^{-2/3} + \frac{1}{\phi_1} + 2\chi\phi_1 - 1}{\alpha_1\phi_1^2 + (1-\phi_1)(1+2\phi_1)} D_1 \quad (3.5)$$

$$\eta = \eta_o \exp(-14\phi) \quad (3.6)$$

La solución de este problema de condiciones iniciales y de frontera, no es trivial debido a la dependencia con la concentración de los coeficientes de transporte, lo cual lo hace un problema no lineal. Con el fin de resolver el sistema (3.1 -3.6) se utilizan método numéricos. En el apéndice II exponemos los fundamentos del método de diferencias finitas y el esquema numérico de Crank-Nicholson.

3.2 DISCRETIZACION DE LAS ECUACIONES DIFERENCIALES

En esta sección se resuelven las ecuaciones difusivas (3.1) (3.6) estudiando aproximaciones en donde sólo se consideran ciertos rasgos específicos del modelo propuesto. Lo anterior nos permitirá apreciar las características del sistema por separado y después ir gradualmente introduciéndolas de manera que poder observar los cambios en la solución. Al hacer la discretización de las ecuaciones diferenciales (3.1 y 3.6) usando diferencias finitas (Apéndice II) se ha obtenido el sistema:

$$\frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{ij}}{\Delta t} = \frac{D(\phi_{ij})}{2} \left(\frac{\phi_{i+1,j+1} - 2\phi_{i,j+1} - \phi_{i-1,j+1}}{\Delta x^2} + \frac{\phi_{i+1,j} - 2\phi_{ij} - \phi_{i-1,j}}{\Delta x^2} \right) + \quad (3.7)$$

$$\frac{D(\phi_{ij})}{RT} \left(\frac{\omega_1}{\hat{V}_2\omega_2} \right) \left(\frac{P_{i+1,j} - 2P_{ij} - P_{i-1,j}}{\Delta x^2} \right)$$

$$\frac{P_{i,j+1} - P_{ij}}{\Delta t} = -\tau^{-1} P_{ij} + \eta(\phi_{ij}) \hat{V} \tau^{-1} \left(\frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{ij}}{\Delta t} \right) \quad (3.8)$$

Donde las derivadas parciales se han sustituido por diferencias de cantidades y los coeficientes de transporte dependen de los valores discretos de la concentración, siendo $D(\phi_{ij})$ el coeficiente de difusión, τ es el tiempo de relajación y η es la viscosidad longitudinal. Para encontrar la solución es preciso agrupar todos los valores a tiempos iguales, es decir los índices j y $j+1$ y desarrollar expresiones algebraicas para todas las i (cada uno de los puntos en la malla). El resultado es un conjunto de N ecuaciones lineales para ϕ_j y ϕ_{j+1} , que pueden ser resueltas por métodos convencionales del algebra lineal. En el caso para las ecuaciones de la presión viscosa ésta queda expresada de manera explícita, pues el valor de P_{j+1} depende de P_j . Lo anterior se muestran a continuación:

$$A(\gamma)\phi_{j+1} = A(-\gamma)\phi_j + B(\beta)P_j + b_i \quad (II.11)$$

$$P_{j+1} = \xi P_j + \zeta(\phi_{j+1} - \phi_j)$$

Donde $\gamma = D(\phi_{i,j})\Delta t/\Delta x^2$ y $\beta = \frac{D(\phi_{i,j})\hat{V}_1}{RT} \frac{\omega_1}{\hat{V}_2\omega_2} \Delta t/\Delta x^2$ $\zeta = \frac{\eta(\phi_{i,j})}{\tau}$ y $\xi = (1 - \frac{\Delta t}{\tau})$

Aquí recordemos que las cantidades $\Delta t, \Delta x$ representan el tamaño de de malla. Se eligo para todos los cálculos $\Delta t = 1seg$ $\Delta x = 0.01mm$. $D(\phi_{i,j})$ es la expresión analítica del coeficiente difusivo dada por la ecuación (3.5), $\frac{\eta(\phi_{i,j})}{\tau}$ es un coeficiente donde estan considerados la viscosidad longitudinal y el tiempo de relajación.

3.2.1 CASO I. APROXIMACION FICKIANA

Para investigar la naturaleza de la solución comenzaremos por resolver aquel caso en donde se desprecia el acoplamiento con la presión viscosa. Primero supondremos que es válida la ecuación de Fick en donde el coeficiente de difusión es constante. Físicamente esto correspondería a un sistema amorfo en donde la difusión sólo se debe al gradiente de concentración. El esquema numérico de las ecuaciones (3.7), (3.8) se simplifica como:

$$\frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{ij}}{\Delta t} = \frac{D}{2} \left(\frac{\phi_{+1,j+1} - 2\phi_{i,j+1} - \phi_{i-1,j+1}}{\Delta x^2} + \frac{\phi_{i+1,j} - 2\phi_{ij} - \phi_{i-1,j}}{\Delta x^2} \right) \quad (3.9)$$

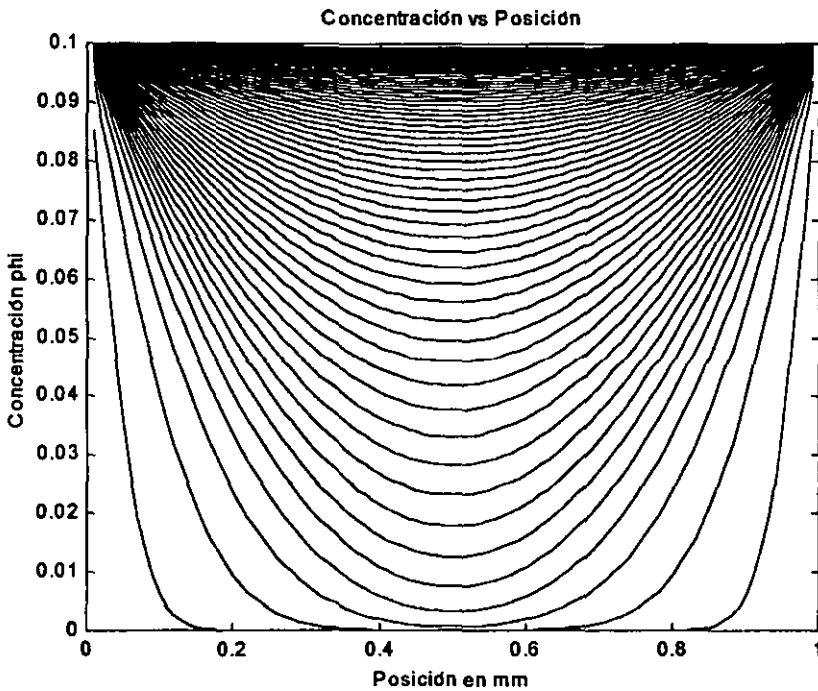
Este es el método de Crank en la forma que regularmente aparece en los textos en donde se estudia la ecuación de Fick considerando el coeficiente de difusión constante. A continuación agrupamos para i fijas aquellos términos de j similar, esto genera un sistema de N ecuaciones que puede ser escrito de manera matricial como:

$$A(\gamma)\phi_{j+1} = A(-\gamma)\phi_j + b \quad (3.10)$$

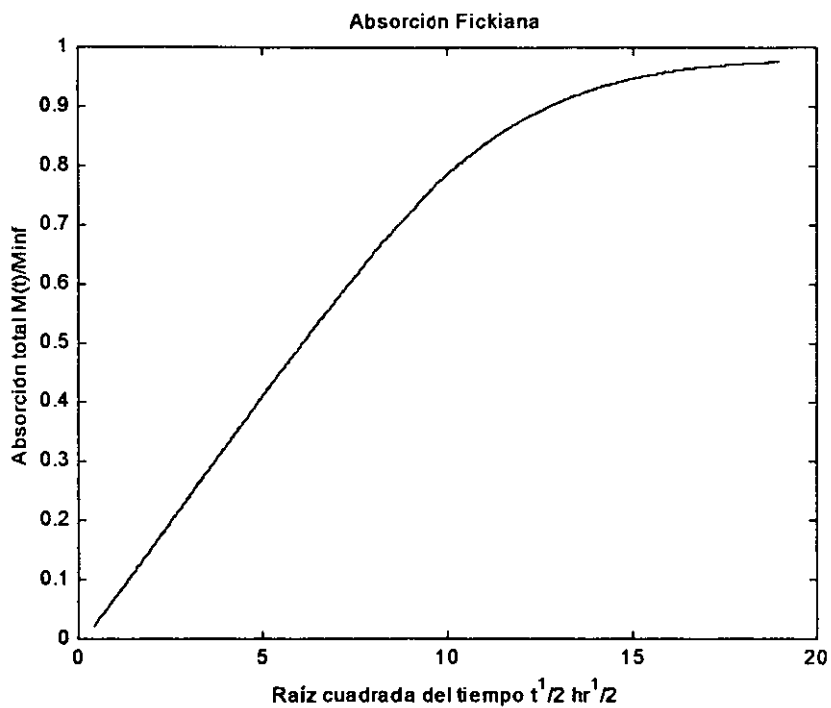
Las matrices $A(\gamma)$ y $A(-\gamma)$ son matrices tridiagonales cuyas formas explícitas están dadas en términos de parámetros como el tamaño de la malla y el coeficiente difusivo. La matriz $A(\gamma)$ presenta la propiedad ser tridiagonal, en donde la diagonal superior es $\gamma/2 = -\Delta t/2\Delta x^2$ mismo que aparece en la diagonal inferior. En la diagonal principal aparece el valor de $\gamma + 1$. La matriz $A(-\gamma)$ tiene la misma propiedad salvo por una modificación en el signo de γ . El vector b contiene las condiciones de frontera. De acuerdo al modelo

clásico de Fick se consideran condiciones de frontera fijas. donde: $\phi(0, t) = \phi(1, t) = 0.1$. Se toma de la literatura³⁷ que para el sistema PET-metanol $D=4 \times 10^{-9} \frac{cm^2}{s}$ en condiciones de estado vítreo a una temperatura de 62 °C Las soluciones se presentan como curvas de nivel graficando ϕ vs x considerando intervalos de tiempo de 5 horas. La absorción total (ecuación 1.10 capítulo I) se obtiene integrando la función $\frac{\phi(x, t)}{\phi_{\infty}}$ al tiempo utilizando el método numérico de Simpson⁴⁸.

La figura 10 muestra la gráfica de los perfiles de concentración del metanol a través del PET suponiendo que la ley de Fick es válida en este sistema. Es de notarse en la figura 11 el comportamiento lineal a tiempos cortos de la grafica de ϕ vs \sqrt{t} . Otra cualidad que se observa es la aproximación al equilibrio en forma asintótica dada por la relación: $1 - \exp(-\vartheta t)$. El comportamiento lineal a tiempos cortos es una característica fundamental de la solución matemática de la ecuación de Fick (ver ecuaciones 1.14 y 1.13) al igual que el comportamiento asintótico a tiempos largos. El tiempo en el que se alcanza el equilibrio es de alrededor de 350 horas, según se puede apreciar en la gráfica. Entre otras cosas el cálculo de la solución fickiana permite también poner a prueba el esquema numérico utilizado, y vemos que este es confiable, pues reproduce la solución analítica dada por la ecuación 1.12 del capítulo I.



10.Figura. Perfiles de concentración caso fickiano. Obsérvese la naturaleza de los frentes parabólicos característicos de la solución de la ecuación de Fick. Una gran cantidad de curvas de nivel se acumulan al aproximarse al equilibrio lo que es indicio de un comportamiento asintótico lento.



11.Figura. Cuurva de Absorción total del caso fickiano. Nótese el comportameinto lineal a primeras horas así como el tiempo necesario para llegar al estado de equilibrio, alrededor de 350 horas.

3.2.2 CASO II. DIFUSION CON ACOPLAMIENTO DE ESFUERZOS

El siguiente caso a considerar es la difusión en donde el acoplamiento de la presión viscosa está presente. El caso más simple consiste en considerar los coeficientes de transporte constantes. Físicamente estamos considerando difusión a través de una matriz amorfa en presencia de hinchamiento con la característica de que el coeficiente difusivo no se ve afectado por la concentración. Debido a lo que se ha discutido, estamos en el caso de difusión sin plastificación por lo que las ecuaciones (3.8 y 3.9) del esquema numérico se reducen a:

$$\frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{ij}}{\Delta t} = \frac{D}{2} \left(\frac{\phi_{i+1,j+1} - 2\phi_{i,j+1} - \phi_{i-1,j+1}}{\Delta x^2} + \frac{\phi_{i+1,j} - 2\phi_{ij} - \phi_{i-1,j}}{\Delta x^2} \right) + \frac{D}{RT} \left(\frac{\omega_1}{\hat{V}_2 \omega_2} \right) \left(\frac{P_{i+1,j} - 2P_{ij} - P_{i-1,j}}{\Delta x^2} \right) \quad (3.11)$$

$$\frac{P_{i,j+1} - P_{ij}}{\Delta t} = -\tau^{-1} P_{ij} + \eta \hat{V} \tau^{-1} \left(\frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{ij}}{\Delta t} \right) \quad (3.12)$$

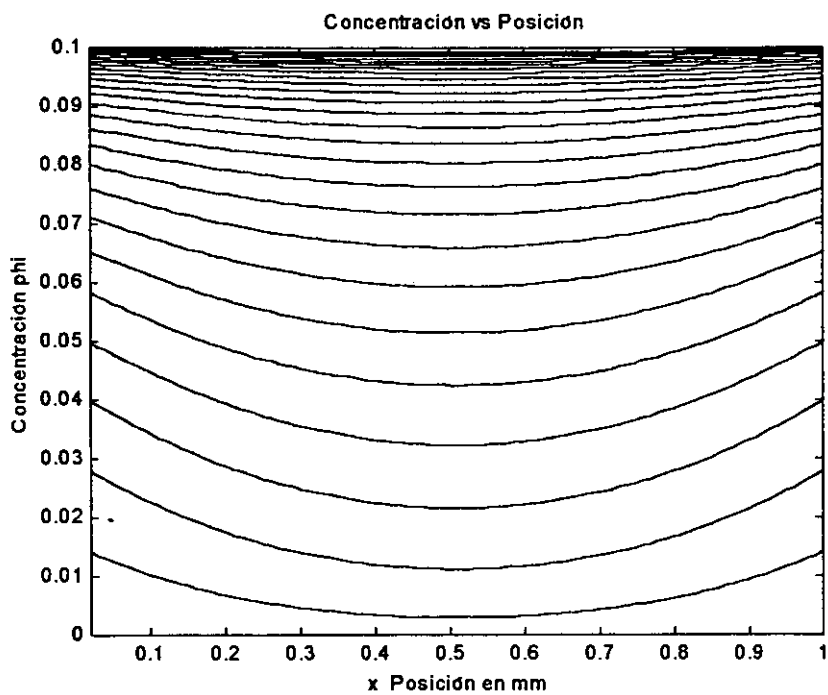
De manera análoga al proceso descrito en la sección 3.2.1, agrupamos la expresiones donde aparecen ϕ_{j+1} , y ϕ_j , estas ecuaciones algebraicas se pueden desarrollar para cada uno de los puntos de la malla lo que da a lugar a un conjunto de ecuaciones lineales en donde ahora aparece un acoplamiento algebraico con respecto a la presión viscosa P_{ij} . Matricialmente estas ecuaciones se escriben como:

$$A(\gamma)\phi_{j+1} = A(-\gamma)\phi_j + BP_j + b_i \quad (3.13)$$

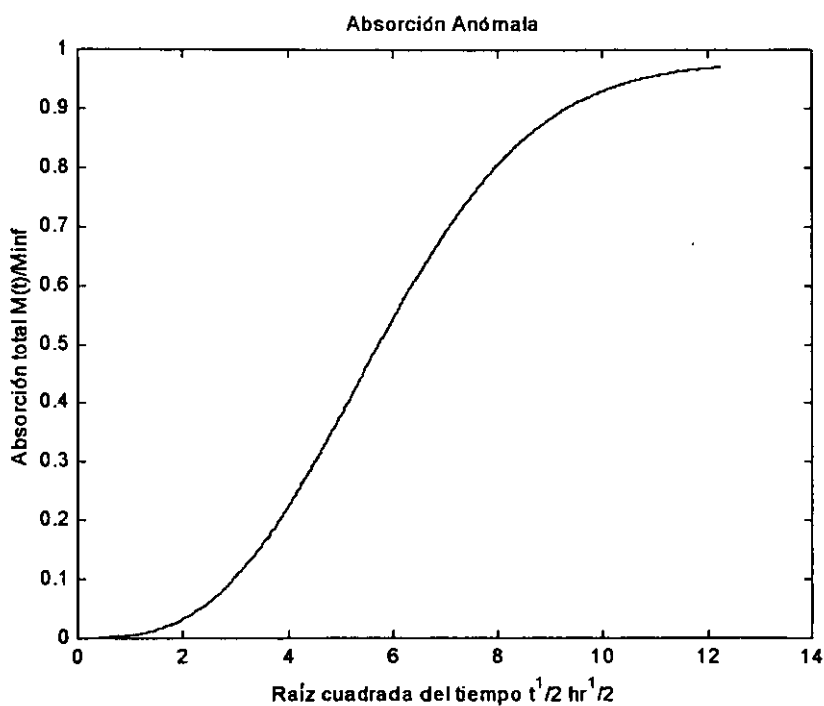
$$P_{j+1} = \xi P_j + \zeta(\phi_{j+1} - \phi_j) \quad (3.14)$$

Donde nuevamente $A(\gamma), A(-\gamma)$ tiene el mismo significado de las ecuaciones (3.8- 9). Los nuevos términos de acoplamiento están tomados en cuenta en la matriz B la cual es también diagonal y su expresión esta dada en el apéndice II. Los coeficientes ξ, ζ , son los mismos definidos en la sección 3.2 Se utilizan para el sistema en cuestión (PET-metanol) los valores para los coeficientes de transporte como sigue: $D = 4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ es el coeficiente de difusión, $\eta = 10^{13} \text{ Poises}$ es la viscosidad longitudinal y $\tau = 10^5 \text{ seg}$ el tiempo de relajación característico. La temperatura en la que se efectúa la simulación es de $T=335 \text{ K}$. Poniendo en práctica el esquema numérico en MATLAB se obtuvieron las siguientes perfiles de concentraciones (figura 12).

Se aprecia un cambio de los perfiles de concentración con respecto a los calculados para la ecuación de Fick. En esta difusión anómala se muestran perfiles de concentración parabólicos cuya valor se incrementa muy rápidamente en el tiempo, estas también fueron graficadas en intervalo de 5 horas. Las consecuencias de elegir las condiciones de Long-Richamn pueden apreciarse en la figura 12. La concentración aumenta paulatinamente en las fronteras. Esta característica además de la participación del acoplamiento de la presión viscosa es responsable del comportamiento sigmoide observado en la figura 13 en donde la curvatura de la misma cambia pasando de una dependencia del tipo $\frac{M(t)}{M_\infty} = Kt^r$ donde $r > 1/2$ a una en donde $r=1/2$, recordemos que se grafica contra \sqrt{t} .



12.Figura.Perfiles de concentración de la difusión acoplada con esfuerzos. La cantidad de solvente absorbido en las fronteras se modifica en virtud a el acoplamiento y las propiedades de relajación del material.



13.Figura. Curva de Absorción anómala. Una curva sigmoide es indicio de comportamiento anómalo en la difusión, a pesar de que la plastificación no esta presente el tiempo en el que el equilibrio es alcanzado es mucho menor que el de la solución fickiana.

La curva de absorción total (figura 13) presenta la característica de la difusión anómala exhibiendo un comportamiento sigmoidal en etapas iniciales de la difusión al menos durante las primeras 16 horas. Un comportamiento semifickiano se observa al finalizar el proceso de difusión. De la figura 13 también se observa que el equilibrio se alcanza alrededor de las 200 horas del proceso, cantidad que contrasta con las 350 horas del mecanismo fickiano.

3.2.3 CASO III. DIFUSION CON ACOPLAMIENTO DE ESFUERZOS Y PLASTIFICACION

En este caso se considera que los coeficientes de transporte son dependientes de la concentración, lo que implica variaciones en las propiedades de absorción durante el proceso difusivo. Estos efectos integrados así, permiten modelar la plastificación o reblandecimiento del polímero, por lo que se espera que esto genere entre otras cosas, una disminución en el tiempo en el que se alcanza el equilibrio, así como en las características de las curvas difusivas. Las ecuaciones diferenciales discretizadas son ahora:

$$\frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{ij}}{\Delta t} = \frac{D(\phi_{ij})}{2} \left(\frac{\phi_{i+1,j+1} - 2\phi_{i,j+1} - \phi_{i-1,j+1}}{\Delta x^2} + \frac{\phi_{i+1,j} - 2\phi_{ij} - \phi_{i-1,j}}{\Delta x^2} \right) + \quad (3.15)$$

$$\frac{D(\phi_{ij})}{RT} \left(\frac{\omega_1}{\hat{V}_2 \omega_2} \right) \left(\frac{P_{i+1,j} - 2P_{ij} - P_{i-1,j}}{\Delta x^2} \right)$$

$$\frac{P_{i,j+1} - P_{ij}}{\Delta t} = -\tau^{-1} P_{ij} + \eta(\phi_{ij}) \hat{V} \tau^{-1} \left(\frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{ij}}{\Delta t} \right) \quad (3.16)$$

Donde $\gamma = D(\phi_{ij}) \Delta t / \Delta x^2$ y $\beta = \frac{D(\phi_{ij})}{RT} \Delta t / \Delta x^2$ $\zeta = \frac{\eta(\phi_{ij})}{\tau}$ y $\xi = -(1 + \frac{\Delta t}{\tau})$

Matricialmente esto se puede escribir como

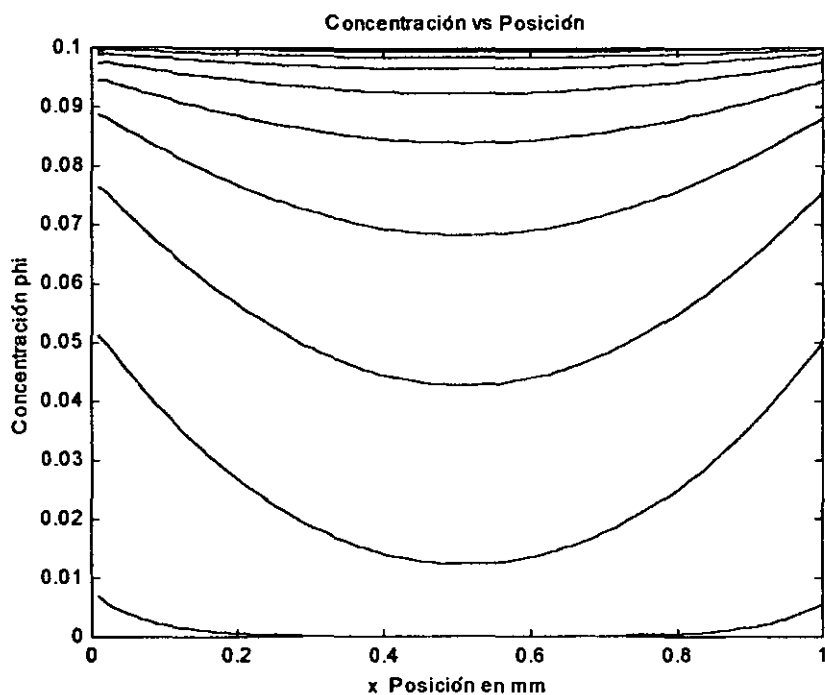
$$A(\gamma) \phi_{j+1} = A(-\gamma) \phi_j + B P_j + b_i \quad (3.17)$$

$$P_{j+1} = \xi P_j + \zeta (\phi_{j+1} - \phi_j) \quad (3.18)$$

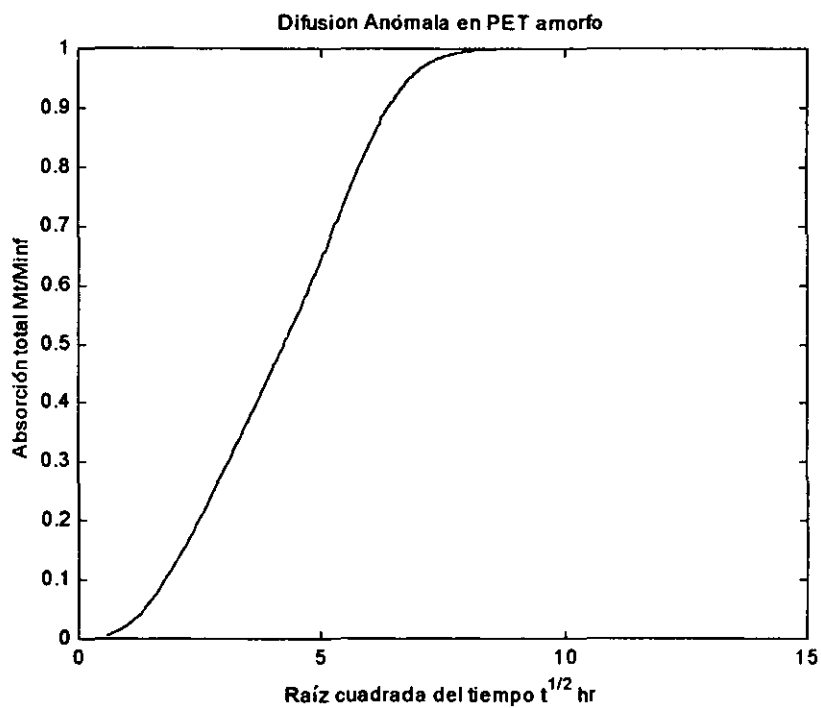
Donde nuevamente $A(\gamma)$, $A(-\gamma)$ B, γ , ξ y ζ son las expresadas en la sección 3.2 e incluyen todos los efectos del modelo a excepción de la cristalinidad. Se utiliza para

el sistema en cuestión estudiado (PET-metanol) la expresión (3.5) para el coeficiente difusivo del capítulo II. Esta tiene la característica de depender del valor de la concentración los valores para los coeficientes de transporte. De modo que se debe calcular el valor de $D(\phi)$ en cada iteración. En esta expresión se usa $\alpha = 0$ lo que significa cristalinidad nula. Este caso aquí y tratado describe la difusión en un polímero amorfo en donde hay plastificación y la fracción de volumen cristalina es nula. El mismo comentario se hace para el coeficiente de viscosidad longitudinal expresión dada por la ecuación (3.6). Los cálculos se realizan en MATLAB obtuviéndose los siguientes perfiles de concentraciones graficados en intervalos de 5 horas (figura 14). Se aprecia en la figura 14 un gran incremento en la absorción del solvente en la película ya que la separación entre perfiles de concentración es considerablemente mayor al del caso II en donde no se tomaba en cuenta la plastificación. El equilibrio como se puede ver de la figura 15, es alcanzado alrededor de las 100 horas. Los frentes difusivos se han encontrado a las 5 horas de absorción tal como puede observarse de la figura 14

Una curva sigmoideal se presenta durante el proceso de difusión con plastificación. La curva sigmoide es indicio de difusión anómala. En etapas tempranas la absorción es pequeña, pero conforme aumenta la concentración existe un incremento de la pendiente en relación con el caso en donde no existía plastificación. (sección 3.3.2). Es de notarse que la grafica de absorción vs \sqrt{t} un corrimiento hacia la izquierda indicio del aumento de la tasa de absorción en la película.



14.Figura. Perfiles de concentración de la difusión acoplada con esfuerzos y plastificación. Es de notarse la separación entre curvas la cual es diferente del caso en el que sólo se consideraba el acoplamiento. El fenómeno de plastificación es responsable del aumento en la tasa de absorción de solvente. El tiempo en el que se alcanza el equilibrio (100 horas) es otro efecto importante de la plastificación.



15.Figura. Curva de absorción para el sistema PET amorfo-metanol. Obsérvese el incremento general de la tasa de absorción con respecto a los casos anteriores, así como el tiempo relativamente "corto" de alcanzar el equilibrio.

3.3 CASO IV. DIFUSION CON ACOPLAMIENTO DE ESFUERZOS Y PLASTIFICACION EN POLIMEROS SEMICRISTALINOS.

La difusión del metanol a través del polímero polietileno tereftalato amorfo muestra un aumento en la cantidad de solvente absorbida suponiendo un incremento en la difusión debido a la plastificación. La cuestión que ahora no ocupa es la de estudiar el cambio de las curvas de absorción en el caso de un polímero amorfo el cual tiene regiones cristalinas. Se supone que dada la morfología del material de "cristalitas poco organizadas" estas únicamente deberían afectar las características de la difusión produciendo un retraso en el avance del frente difusivo. Para resolver el sistema se emplea el esquema numérico de Crank-Nicholson modificado considerando que el coeficiente de difusión depende de la concentración. Por tanto conforme avanza la simulación y se obtengan los valores de ϕ de manera iterativa, el coeficiente difusivo se modificará de acuerdo a la relación dos, el esquema modificado es entonces:

$$\frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{ij}}{\Delta t} = \frac{D\phi()}{2} \left(\frac{\phi_{+1,j+1} - 2\phi_{i,j+1} - \phi_{i-1,j+1}}{\Delta x^2} + \frac{\phi_{i+1,j} - 2\phi_{ij} - \phi_{i-1,j}}{\Delta x^2} \right) + \quad (3.19)$$

$$\frac{D(\phi)}{RT} \left(\frac{\omega_1}{\bar{V}_2\omega_2} \right) \left(\frac{P_{i+1,j} - 2P_{ij} - P_{i-1,j}}{\Delta x^2} \right)$$

El sistema se escribe matricialmente como:

$$A(\gamma)\phi_{j+1} = A(-\gamma)\phi_j + BP_j + b_i \quad (3.20)$$

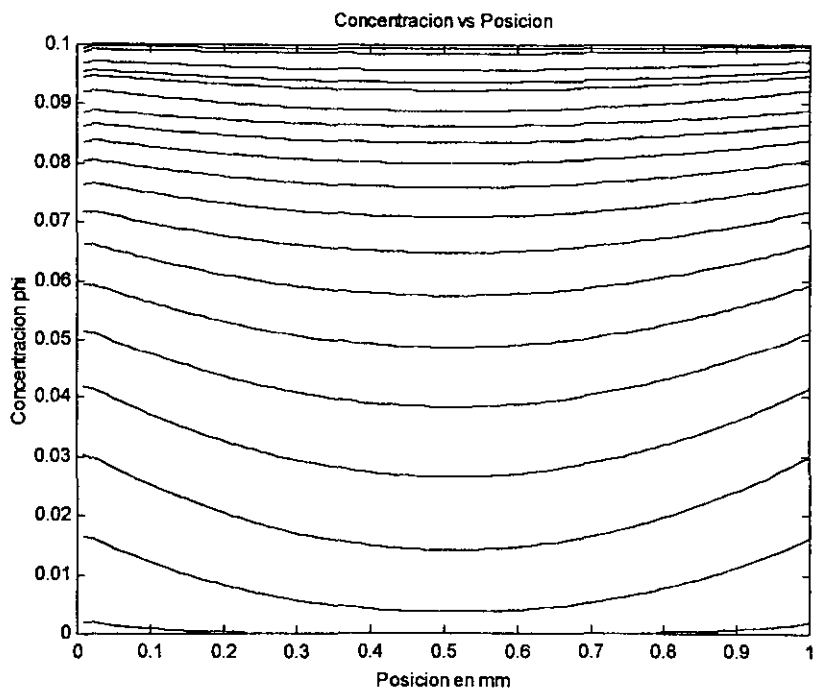
$$\text{Donde } \gamma = D(\phi_{i,j})\Delta t/\Delta x^2 \text{ y } \beta = \frac{D(\phi_{i,j})}{RT}\Delta t/\Delta x^2 \quad \zeta = \frac{\eta(\phi_{i,j})}{\tau} \text{ y } \xi = -(1 + \frac{\Delta t}{\tau}).$$

Se ha tomado el valor de la fracción de volumen cristalino como $\alpha = 0.20$ y donde para el cálculo de $D(\phi_{i,j})$ se ha empleado la ecuación 2.54 del capítulo II:

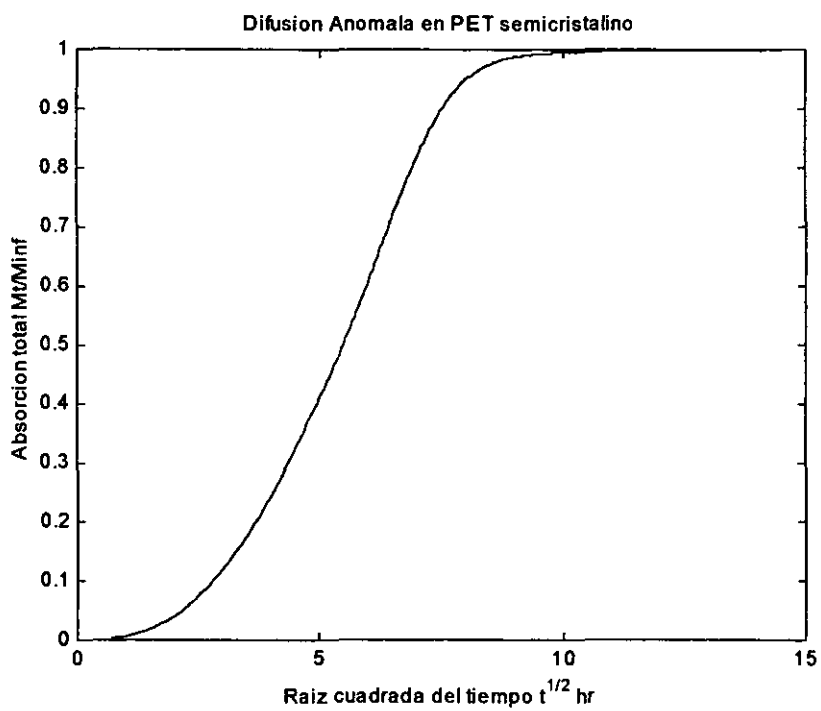
$$D(\phi) = \frac{\frac{GV(1 - \alpha_c)}{3\hat{V}_1}(1 - \phi_1)^{-2/3} + \frac{1}{\phi_1} + 2\chi\phi_1 - 1}{\alpha_1\phi_1^2 + (1 - \phi_1)(1 + 2\phi_1)} D_1$$

Se tiene que los términos involucrados con la fracción cristalina son como se dijo en el capítulo II el primero y el penúltimo, pues el parámetro de interacción depende también de la cristalinidad según: la ecuación(2.52). Los mismos valores para la viscosidad y el tiempo de relajación son usados en la sección 3.2.3. Entonces en cada iteración se calcula el coeficiente y se utiliza para evaluar el coeficiente γ .

Al obtenerse la solución se observa perfiles de concentración que muestran frentes difusivos desplazándose hacia el centro de la película, cada una de las curvas (figura 16) representa la solución de la ecuación (3.20) en intervalos de 5 horas. El valor máximo de concentración llega a ser de 0.1, es decir esta fracción de volumen es la que penetra en el polímero. Sólo un décimo con respecto al total del volumen del polímero lo cual es bastante razonable. Los concentración en la frontera aumenta de acuerdo a las ecuaciones de Long Richman hasta alcanzar un valor de equilibrio de 0.1. La forma de la curva de absorción figura (17) es sigmoidal con dos etapas; lo que es característico de la difusión no-fickiana.El sistema alcanza la concentración de equilibrio en 120 horas. De acuerdo a las curvas de la solución encontrada los frentes difusivos se encuentran a las 5 horas de iniciado el proceso.



16.Figura. Perfiles de concentración de la difusión acoplada con esfuerzos. Plastificación e hinchamiento en presencia de una fracción cristalina.



17.Figura.Curva de absorción del metanol de la película semicristalina PET en donde la fracción de volumen cristalino es de 0.20.

CAPITULO IV. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 ANALISIS DE LAS CURVAS DE ABSORCION

Nuestra atención se centra en las curvas de absorción total para el sistema propuesto Polietileno-tereftalato (PET)-metanol . Se compara y analiza cada uno de los casos I-IV en el capítulo III, discutiendo las diferencias y las características de cada uno de ellos .La curva que representa la solución de la difusión del sistema semicristalino es analizada y comparada con resultados experimentales reportados en la literatura. Se discute el carácter anómalo en el sistema basado en el estudio de la evolución del número Deborah en función del tiempo.Un análisis de la deformación longitudinal de la película es también realizado. Se compara nuestros resultados con resultados experimentales encontrados en la literatura.Finalmente se discute la validez del modelo propuesto.

4.2 ANALISIS DE LAS SOLUCIONES OBTENIDAS POR EL MODELO

4.2.1 CASO I

En el capítulo 3 se vió que el conjunto propuesto de ecuaciones diferenciales reproducían una serie de características básicas de la difusión anómala en el sistema PET-metanol. Con excepción del caso I, se obtuvieron curvas de absorción sigmoidales que evidencian el

carácter anómalo mencionado. El caso I de difusión fickiana, fue calculado para mostrar cual sería la predicción de la ley de Fick, y compararla más tarde con los resultados predichos por el modelo (ver figura 18). Como veremos más adelante la Ley de Fick no describe correctamente la difusión en polímeros vítreos. Los frentes de concentración obtenidos en éste caso fickiano de la sección 3.2.1 son frentes tipo "parabólico", lo que se esperaría al resolver la ecuación de Fick usando condiciones a la frontera constantes⁴. La gráfica de absorción reproduce los resultados clásicos, (ver figura 1 capítulo I), consistentes en la dependencia lineal de $\frac{M(t)}{M_\infty}$ respecto a la raíz cuadrada del tiempo en las primeras horas del proceso. Físicamente esto representa absorción uniforme de líquido a través de la película. El comportamiento asintótico exponencial predicho en la ley de Fick también se observó, $\frac{M(t)}{M_\infty}$ tiende hacia el equilibrio de acuerdo a la ecuación 1.13 del capítulo I. El tiempo en el cual el solvente penetrante alcanza su valor de equilibrio en el interior de la película es de alrededor de 250 horas. A continuación consideramos el análisis de las 2 aproximaciones de la difusión anómala acoplada con esfuerzos viscosos en polímeros amorfos que se estudiaron en el capítulo III.

4.2.2 CASO II

A) Como primera aproximación del modelo de difusión acoplada con esfuerzos viscosos, resolvimos el caso ya conocido en la literatura, en donde los coeficientes de transporte son constantes. Esto permitió observar si las predicciones del modelo eran adecuadas y acordes con las características predichas por el modelo de Durning.²¹ Por otro lado el efecto de las condiciones de frontera (condiciones de Long-Richman) se ve reflejado en la

aparición de un incremento de la concentración en la frontera lo que aumenta la tasa de absorción en el tiempo. Como consecuencia de lo discutido la curva de absorción tiene un aspecto sigmoide que contrasta con la forma de la solución fickiana (línea recta), esta comparación puede verse en la figura 18.

En esta figura se puede apreciar que la curva sigmoideal es menor que la fickiana al menos durante las primeras 30 horas del proceso difusivo. Sin embargo rebasando ese intervalo de tiempo, la absorción de la difusión acoplada con esfuerzos muestra un incremento, el cual está asociado a los procesos de relajación del material. Se dice que las cadenas de polímero han relajado (se han reacomodado) lo cual permite la introducción de una mayor cantidad de solvente, en la película. El equilibrio en este caso ocurre alrededor de las 140 horas. Lo que contrasta con las 200 horas predichas por la ecuación de Fick. Los perfiles de concentración de la difusión acoplada con esfuerzos viscosos, (figura 12 capítulo II) predicen absorción muy pobre durante las primeras horas del proceso debido al efecto relajante en el material, esto se explica, si se considera que en las primeras horas el polímero ejerce una presión osmótica sobre el solvente que impide la difusión, sin embargo una vez pasado "cierto tiempo" la tasa de absorción, es decir la pendiente de la curva de absorción total se incrementa de manera notable hecho que también se ve al observar las separaciones entre curvas de nivel, las cuales son mucho mayores que el caso fickiano. La absorción es no homogénea en el tiempo. Lo que ocurre es que durante los primeros instantes el polímero se encuentra en relajación mecánica y la cantidad de solvente que pasa es muy pequeña, no obstante una vez que las cadenas se han separado, entonces se generan poros por donde el solvente puede penetrar por lo que se generan gradientes de concentración de los extremos

de la película hacia el interior y esto permite que el mecanismo fickiano comience a participar en la difusión. Un hecho que respalda este argumento es la porción lineal de la gráfica (12) que en el intervalo $[4.5 \text{ } 5.5] \text{ hr}^{1/2}$

4.2.3 CASO III

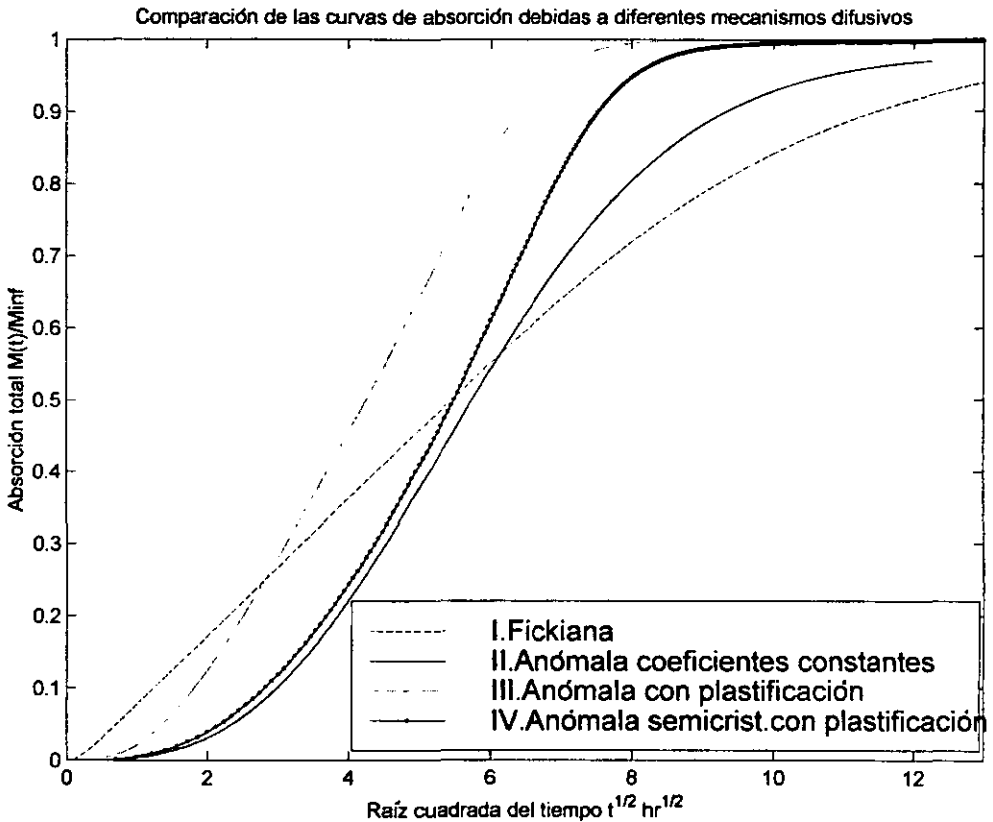
La segunda aproximación considero que los coeficientes de difusión y viscosidad eran dependientes de la concentración. Este caso considera el fenómeno de plastificación como una contribución del comportamiento anómalo. Por otro lado las curvas de absorción característica (figura 17) presentan a etapas tempranas un comportamiento sigmoideal caracterizado por un incremento en la tasa de absorción, la cual supera en gran medida al comportamiento observado en el caso donde los coeficientes de difusión y viscosidad eran constantes. La comparación se hace en la figura 18 Es de destacarse que existe un "corrimiento hacia la izquierda" en la gráfica de absorción vs \sqrt{t} , el cual es consecuencia del mecanismo de plastificación, que incrementa el valor del coeficiente difusivo durante el proceso. Se observa que el equilibrio es alcanzado alrededor de las 64 horas, en contraste con el tiempo de 200 horas predicho por la ecuación de Fick.

La tasa de absorción puede ser medida calculando la pendiente de las curvas en la región donde estas presentan un comportamiento lineal, esto se muestra en la tabla I. En dicha tabla se ve que el proceso que más facilita la difusión es aquel que ocurre en presencia del fenómeno de plastificación en el polímero amorfo. El mecanismo difusivo fickiano tiene la propiedad de ser mayor que todos los demás en las primeras etapas del

proceso. No obstante las curvas sigmoidales tiene las propiedad de inducir un incremento en la tasa de absorción debido a los efectos cooperativos de la presión viscosa.

4.2.4 CASO IV

Finalmente, el caso en donde se agregaba una fracción de volumen cristalino al material polimérico presenta modificaciones interesantes, en la figura 18, podemos apreciar el efecto citado con respecto a la tasa de absorción y el tiempo de equilibrio. En la grafica de absorción vs \sqrt{t} se muestra un corrimiento hacia la derecha con respecto al caso en donde se trata un material completamente amorfo. Lo anterior es consecuencia de la disminución del polímero en su capacidad de plastificar al existir menor proporción de regiones amorfas. El tiempo de duración del proceso se predice que es de alrededor de 90 horas y la tasa de absorción de 200 hr^{-1} .



18.Figura. Diferentes dinámicas difusivas de los casos estudiados de difusión se compararán. El mecanismo que más facilita la difusión es el II, en donde se considera un polimero totalmente amorfo, El mecanismo II de coeficientes constantes propuesto por el modelo de Durning, no predice adecuadamente la difusión a etapas finales.

4.3 COMPORTAMIENTO A TIEMPOS CORTOS Y PUNTOS DE INFLEXION.

De acuerdo al criterio de Alfrey⁴, las curvas de absorción a tiempos iniciales presentan una dependencia con el tiempo dada por la ecuación (1.18) expuesta en el capítulo I la cual es de la forma:

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = kt^n \quad (1.18)$$

Si $n=0.5$ la difusión es fickiana, pero si $n>0.5$, entonces se dice que es anómala. Se grafica $\log\left(\frac{M(t)}{M_{\infty}}\right)$ vs $\log(t)$ para calcular el valor de la potencia n conocido como el coeficiente de Alfrey.. En todos los casos se considera las primeras 16 horas del proceso difusivo, en donde las características de la difusión anómala son más apreciables. Se presenta en la tabla I el valor de las potencias n en cada caso. Denotamos con números romanos los casos del modo que fueron tratados en el capítulo III. Se encuentra que en el caso II el coeficiente de Alfrey $n=0.734$, mayor que 0.5 y menor que 1, por lo que de acuerdo a Alfrey esta iclasifica como difusión anómala. Lo mismo se encontró para los casos III y IV.

También en la tabla I se reporta el valor de la tasa de absorción calculado en la región lineal de cada una de las curvas. Tal como se ha señalado, en todas las curvas sigmoides de difusión anómala aparece un punto de inflexión que es indicio del cambio en la pendiente de $\frac{M(t)}{M_{\infty}}$. El punto de inflexión indica una transición del proceso difusivo hacia el estado final equilibrio, éste comportamiento es descrito por la ecuación (1.19) del capítulo I. Los tiempos en los que ocurre esta transición pueden ser encontrados con precisión, si calculamos la derivada de $\frac{M(t)}{M_{\infty}}$ y encontramos el máximo en dicha grafica. Se calcula la

gráfica de la derivada a partir de los resultados obtenidos en el capítulo II, esto es hecho para los tres casos anómalos. Los puntos de inflexión obtenidos se reportan en la tabla I. Se considera que los efectos anómalos producidos por el acoplamiento con los esfuerzos cesan o son poco significativos después de estos tiempos. Lo anterior tiene explicación si se considera que las cadenas del material polimérico se han acomodado y no "interfieren" más con el paso del líquido, cuyo flujo ahora estará gobernado por mecanismos fickianos. Se puede apreciar de la tabla I que dichos tiempos son cortos para el caso de la difusión plastificante.

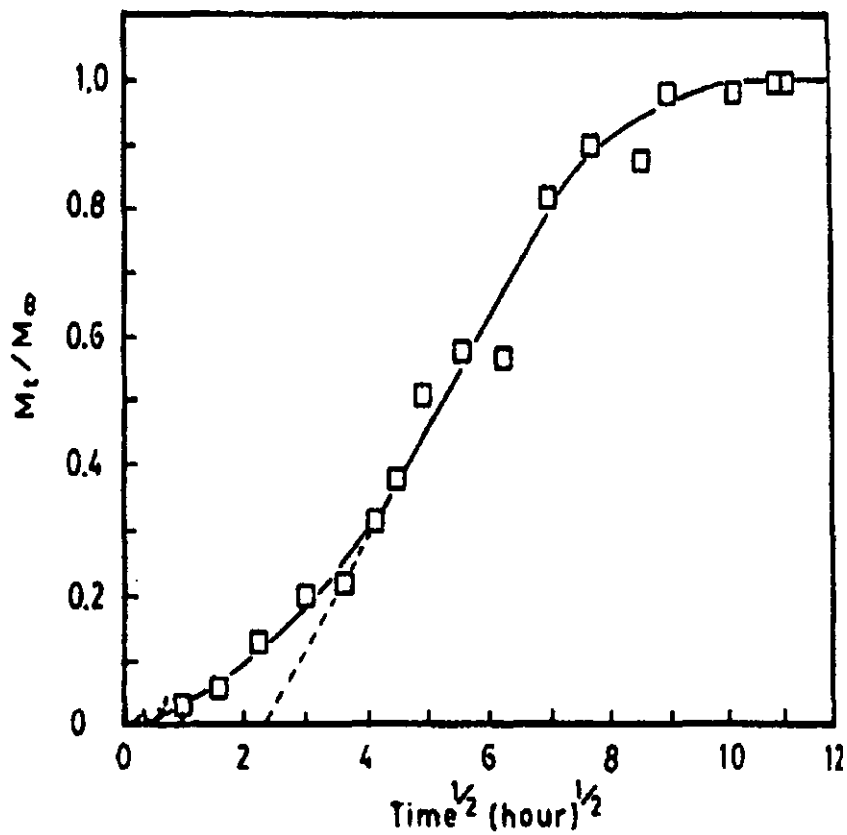
TIPO DE DIFUSION	n	PUNTO DE INFLEXION Horas	TIEMPO DE ABSORCION Horas	TASA DE ABSORCION Horas ^{1/2}
I	0.5	--	350	0.0838
II	0.73	27.53	200	0.1628
III	1.41	19.36	100	0.2034
IV	1.39	20.25	120	0.201

TABLA I. Parámetros de difusión anómala. La primera columna refiere el tipo de difusión la segunda el coeficiente de Alfrey. Los tiempos críticos en donde empieza el comportamiento hacia el equilibrio y los tiempos de absorción son mínimos en el caso del mecanismo III de difusión con plastificación.

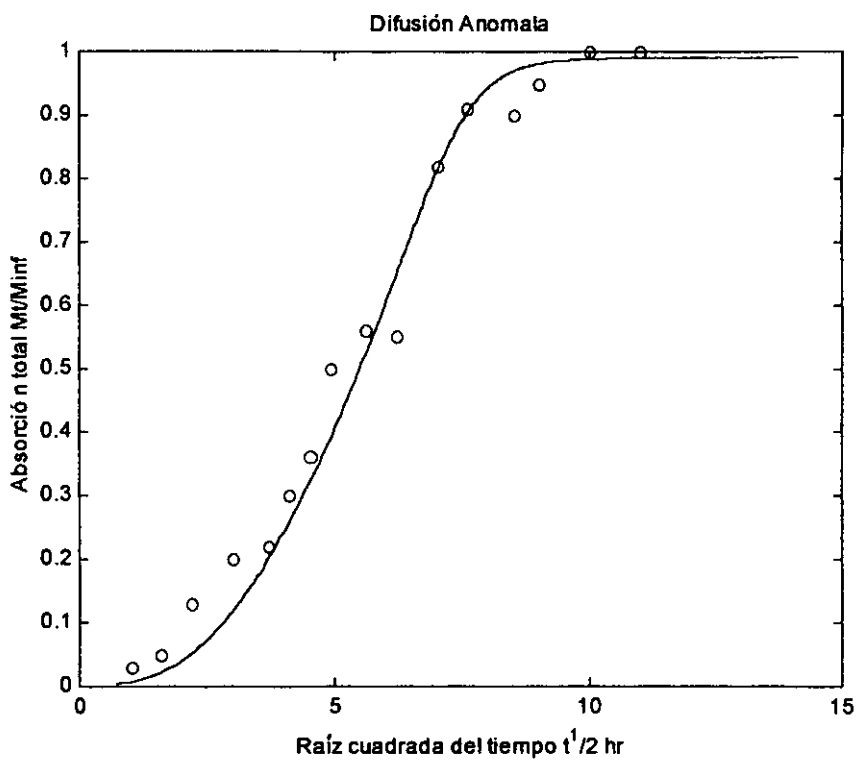
Hasta ahora se han tratado las características del modelo que cuales describen la difusión acoplada con esfuerzos viscosos en sistemas amorfos. Es de notarse que los resultados obtenidos son consistentes con el modelo de Durning. La idea es ahora estudiar como la presencia de un volumen cristalino en el polímero amorfo cambia las características de la solución, y principalmente el proceso de absorción. Es de enfatizarse que este sistema no ha sido estudiado con detalle en la literatura por lo que el análisis resulta novedoso.

4.4 COMPARACION CON DATOS EXPERIMENTALES

En el trabajo publicado por Billovitis y Durning³⁷ se reportan pruebas de difusión a través de películas de polietileno-tereftalato semicristalino. Los solventes utilizados en el estudio fueron metanol, dimetilformamida y acetona. Pruebas de caracterización revelaron que la fracción cristalina de volumen en el material fué de 0.23 para el material preparado usando la técnica de inducción de solvente(SINC) y 0.28 y 0.42 para las primeras LTA y HTA(recocimiento a bajas y altas temperaturas) respectivamente . La primera técnica genera cristalitas lamelares imperfectas espaciadas a lo largo del material y dominios amorfos. Esta última es de interes para nosotros, pues reúne las condiciones planteadas con respecto a la baja cristalinidad y pobre organización estructural dentro del material propuesta en el modelo. En la figura 20 se muestran los resultados obtenidos por Billovitis et al usando una película de polietileno tereftalato de 1mm x 2cm x 1.5cm en donde el solvente introducido es metanol. La curva experimental de la absorción vs \sqrt{t} exhibe un comportamiento sigmoidal. La línea punteada en la misma refiere a la región en donde el comportamiento con respecto a la raíz cuadrada del tiempo es lineal.



19.Figura.Curva de Absorción Total vs raíz del tiempo de una película de PET de 1mmx2cmx1.5cm preparada por la técnica de SINC.



20.Figura.Comparación de la curva predicha por el modelo y datos experimentales(círculos) obtenido del artículo de Billovittiss et al. en la difusión del sistema Polietileno-terefalato metanol.

4.4.1 REGION A TIEMPOS CORTOS

En la sección 4.3 se encontro que de acuerdo al criterio de Alfrey⁴, las curvas de absorción a tiempos iniciales presentan una dependencia con el tiempo dada por la ecuación (1.18) dada en el capítulo I.

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = kt^n \quad (1.18)$$

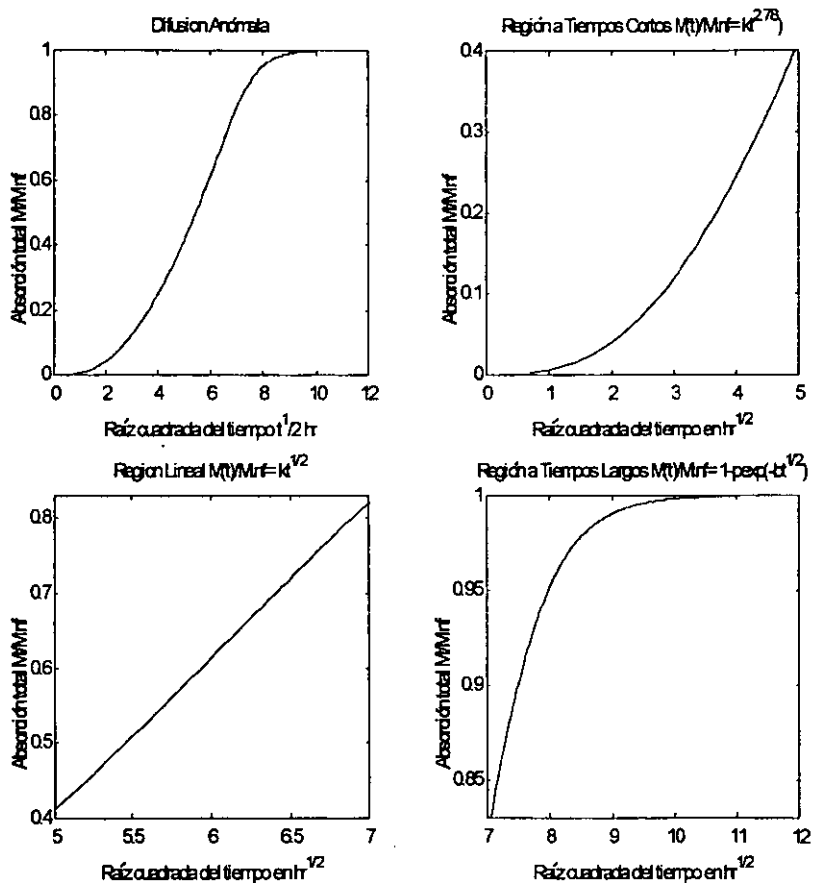
Al calcular la pendiente en la grafica log-log se obtuvo que el coeficiente de Alfrey "n" de la curva que ajustan a los datos experimentales fue de : $n_{exp} = 1.57$, mientras que la pendiente de la curva log-log para la curva del modelo, fué de acuerdo a la tabla I sección 3.4.1 de $n_{teo} = 1.39$ En ambos casos confirman el comportamiento anómalo de la difusión.

4.4.2 REGION LINEAL DE LA CURVA

La segunda región comprendida en el intervalo $[4,7] \text{ hr}^{-1/2}$ muestra un marcado comportamiento lineal y sugiere que el comportamiento de la difusión en esta parte de la curva es fickiano. La tasa de absorción es la pendiente en la región lineal de la curva $\frac{M(t)}{M_{\infty}}$ vs \sqrt{t} la cual se muestra en la figura 20 en líneas punteadas. El valor de dicha pendiente se ha calculado y es de $0.1745 \text{ hr}^{-1/2}$ De la sección anterior el cálculo de la tasa de absorción dio como resultado $0.201 \text{ hr}^{-1/2}$. La diferencia es pues del 14% con respecto al valor experimental. En la figura 20 se comparan los resultados obtenidos del modelo y los valores experimentales; también en dicha figura se aprecian los puntos experimentales (círculos), mismos que fueron sustraídos de la figura 19

4.4.3 REGION A TIEMPOS LARGOS

En el intervalo [7 17] hr^{1/2} el comportamiento asintótico resultó ser de la forma $\frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - p \exp(bt)$, esta se aprecia con mayor detalle en la figura. Si suponemos que esta obedece a la forma asintótica predicha por la expresión de Fick dada por la ecuación (1.13), entonces el coeficiente p correspondería a $8/\pi$, y $b = -\frac{D\pi^2}{l^2}$. Suponiendo esta cuadratura, el valor de b que ajusta a la curva es $b=0.0052$, lo que implicaría que a tiempos largos $\bar{D}=1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$. Obviamente esto no significa que este sea el valor del coeficiente de difusión, pues como se ya se ha explicado el coeficiente difusivo cambia con el tiempo. No obstante lo que si indica esta cantidad, es que en esta escala de tiempos, la solución como hemos venido discutiendo tiene mayores contribuciones debidas al término fickiano lo que se ve reflejado en la forma asintótica de alcanzar el equilibrio en la absorción del metanol. El coeficiente que resulta de esta estimación es 2 ordenes de magnitud mayor que el inicial $4 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$, lo que en cierta forma coincide con la evolución temporal del máximo valor tomado por el coeficiente difusivo como función del tiempo y la concentración. $D_{\max} = 134 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$.



21. Figura. a) Curva de absorción. b) Región de la curva de absorción a tiempos cortos. c) Región lineal d) Región asintótica.

4.5 EFECTO DE LA CRISTALINIDAD EN LA DIFUSION DE SISTEMAS AMORFOS

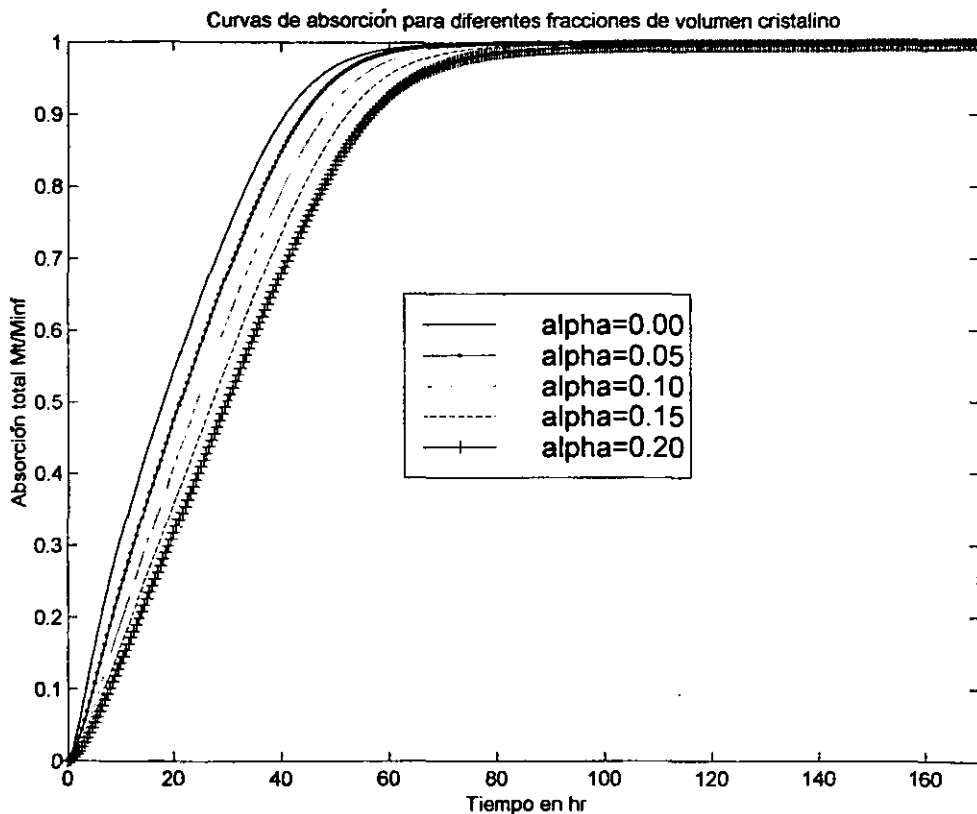
El efecto de la introducción de un volumen cristalino tiene repercusiones en las características difusiva del sistema. Como vimos en el capítulo I, el coeficiente de difusión se considera función de la concentración y la fracción de volumen cristalino. Esta característica del modelo afecta tanto la solución de las ecuaciones diferenciales así como las curvas de absorción. La aplicación del modelo al sistema polietilenoftalato-metanol mostraron que tanto en el caso en donde se consideraban No obstante se tienen diferencias en lo que respecta al espaciamiento entre las curvas de nivel, las cuales muestran menor separación. Lo anterior es indicio de la disminución en la tasa de absorción. Lo que se concluye de estas observaciones es que la capacidad del material para absorber solvente se ve constreñida por la presencia de regiones rígidas hecho consistente con las hipótesis del modelo.

Si se varía la fracción de volumen cristalino en la expresión del coeficiente de difusión (2.43) es posible ver como el comportamiento semicristalino se aleja de la solución del sistema amorfo. La mismas mismas ecuaciones de la sección 3.4 (ecuaciones 3.19 y 3.20) son utilizadas para calcular las curvas de absorción como función de la fracción de volumen cristalino. A diferencia de la sección 4.2 aquí se grafica $\frac{M(t)}{M_{\infty}}$ vs t en vez de contra \sqrt{t} la razón es que de hecho ya sabemos que el comportamiento normal es sigmoideal, pero se tiene más interes en mostrar que estas curvas tiene "un cierto parecido" a las curvas que aparecen en la difusión caso II discutida en el capítulo 1 en donde el comportamiento de $\frac{M(t)}{M_{\infty}}$ es lineal con respecto a t . Se usan los valores de la fracción de volumen cristalino $\alpha =$

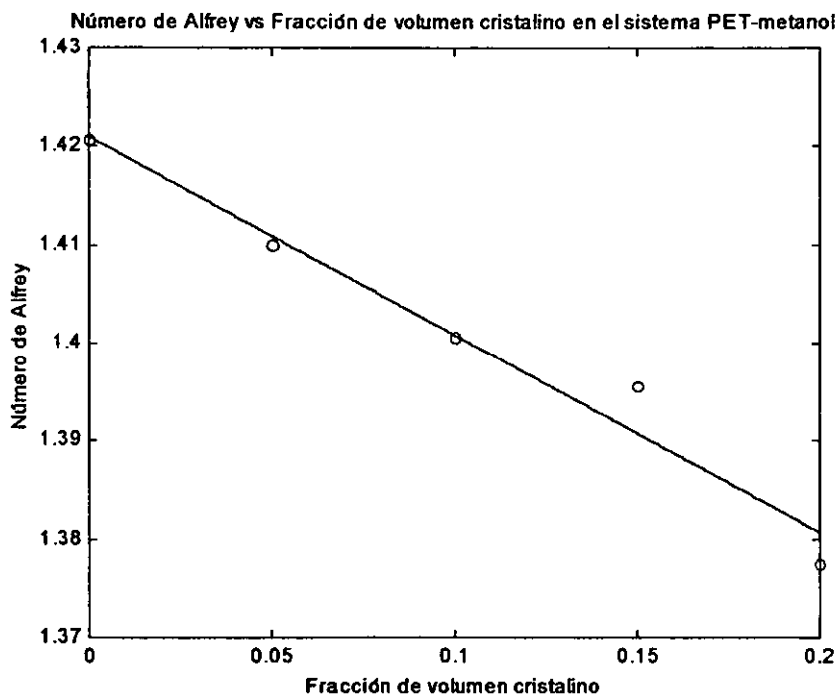
0, 0.05, 0.100, 0.150 y 0.20. Graficamos ahora la absorción vs tiempo y obteniéndose la figura 22.

Se puede encontrar una relación entre el volumen cristalino y el número de Alfrey en las etapas iniciales de la difusión. En este caso se consideran las primeras 10 horas. Graficando $\log \frac{M(t)}{M_{\infty}}$ vs $\log t$. obtuvimos los coeficientes de Alfrey para cada curva de absorción presentada en la figura 22 y lo graficamos como función de la fracción de volumen cristalino.

La relación que satisface es del lineal de la forma $N=m\alpha + c$, donde α es la fracción de volumen cristalino, m es una constante cuyo valor fué $m=-0.2016$ y $c=1.42$.



22.Figura. La absorción de metanol vs el tiempo para diferentes fracciones de volumen cristalino. En la región lineal de la curva se puede observar que la tasa de absorción tiende a disminuir conforme aumenta la cristalinidad. Nótese además que en esta representación, las curvas de absorción pierden su carácter sigmoidal y muestra pequeñas colitas a tiempos iniciales indicios de la difusión anómala. Si se tratara de difusión caso II, las curvas tendrían un comportamiento lineal a tiempos cortos.



23.Figura. El número de Alfrey n presenta un comportamiento lineal con respecto a la fracción de volumen cristalino α . El carácter anómalo de la difusión, es entonces decreciente con respecto a la cristalinidad.

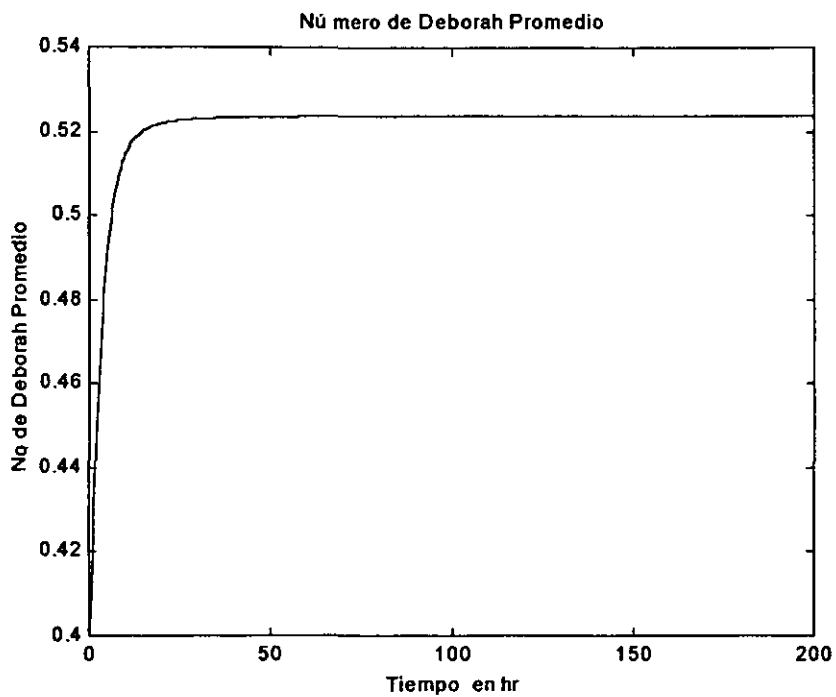
4.6 COMPORTAMIENTO DEL NUMERO DE DEBORAH DURANTE EL PROCESO DE DIFUSION ANOMALA EN POLIMEROS SEMICRISTALINOS

Debido a que el coeficiente difusivo es dependiente de la concentración, el número de Deborah éste será en general una cantidad que dependa del tiempo. Como se dijo en el capítulo I esta cantidad indica el tipo de mecanismos de difusión que dominarán durante el proceso difusivo. El número de Deborah está perfectamente definido para el caso en el que la cantidad de penetrante es pequeña en relación con el volumen del polímero, de modo que no hay cambios estructurales en las propiedades del material. Sin embargo en presencia de plastificación esto deja de ser válido. Una forma de investigar el comportamiento del número de Deborah al modificarse el coeficiente de difusión mutua $D(\phi(x, t))$, ha sido considerar el valor promedio de D sobre cada punto el intervalo de la película y graficarlo como función del tiempo. Definimos un número de Deborah de la siguiente manera:

$$(Deb)_D = \frac{D_{prom} \bar{\tau}}{l^2} \quad (4.2)$$

Donde D_{prom} es el coeficiente de difusión promedio durante un pequeño intervalo de tiempo i , l es el espesor de la película y $\bar{\tau}$ es el tiempo de relajación promedio del material. Considerando que el incremento de las dimensiones de la película es pequeño, esto es: $l + \Delta l \approx l$ uno puede despreciar el cambio en el grosor de la película y considerarlo constante. Empleando la expresión 4.2, se esperaría que durante la difusión satisfaga $(Deb)_D < 10$. En la figura 24 se puede apreciar lo señalado.

.En esta gráfica se observa que Deb es menor que la unidad y que aumenta ligeramente su valor durante el período de absorción. Al iniciar el proceso, el valor de $(Deb)_D$



24.Figura.Evolución del Número de Deborah con el tiempo.

es de 4 aproximadamente, esto puede verse con claridad si calculamos el valor del número de Deborah considerando que el coeficiente de difusión es constante, esto es:

$$(Deb)_D = \frac{4 \times 10^{-9} \text{ cm/s}}{(0.1 \text{ cm})^2} 10^6 \text{ s} = 0.4$$

Lo que este cálculo muestra, es que inicialmente el proceso difusivo debería ser anómalo, pues el valor de $(Deb)_D$ es muy próximo a la unidad. Al final del proceso en número de Deborah alcanza un valor final de 0.52. De acuerdo a la definición dada en la sección 1.4 del capítulo I si el número de Deborah satisface la desigualdad $|(Deb)_D| < 10$, entonces la difusión estudiada estará en el intervalo en el que puede considerarse anómala, por lo que al final del proceso la condición de difusión anómala permanece.

El número de Deborah es un indicador confiable en el caso de sistemas lineales en donde las propiedades del medio son constantes. Hasta que punto dicho número permita hacer predicciones sobre el carácter difusivo en un sistema no lineal, en donde las propiedades de la sustancia cambien considerablemente, es algo que todavía se investiga.

4.7 ANALISIS DE LA DEFORMACION EN EL PROCESO DE HICHAMIENTO UNIDIMENSIONAL.

El proceso de hinchamiento es característico de la difusión anómala; este consiste en el aumento en las dimensiones de la película. Por otro lado debido a la complicación matemática inherente al problema, se optó por suponer que sólo una de las dimensiones del paralelepípedo que conforma la películas se deformaba. Se sabe que en polímeros amorfos que poseen regiones cristalinas, las anisotropías en las propiedades mecánicas pueden ser importantes al describir el fenómeno de hinchamiento, como consta en la literatura de la mecánica del medio continuo⁴⁰. Este hecho no lo hemos pasado por alto. Sin embargo una de las cuestiones que debe tomarse en cuenta, es la examinar hasta que punto un modelo unidimensional de difusión e hinchamiento puede proporcionar información acerca de un sistema como el que tratamos. El estudio de la deformación unidimensional tiene la "ventaja" de no ser matemáticamente tan complicado y permite manejar variables físicas relativamente sencillas, tal como se ha establecido en secciones anteriores. En este apartado, analizamos las curvas de deformación obtenidas usando las ecuaciones (3.9) en combinación con la definición de la deformación del grosor de la película, dada por²¹:

$$\frac{d\epsilon_x}{dt} = \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (4.3)$$

Donde ϵ_x es la deformación en la dirección x del polímero, misma que está relacionada con la definición del radio de extensión isotrópica como:

$$\lambda = \frac{dx'}{dx} = 1 + \epsilon_x \quad (4.4)$$

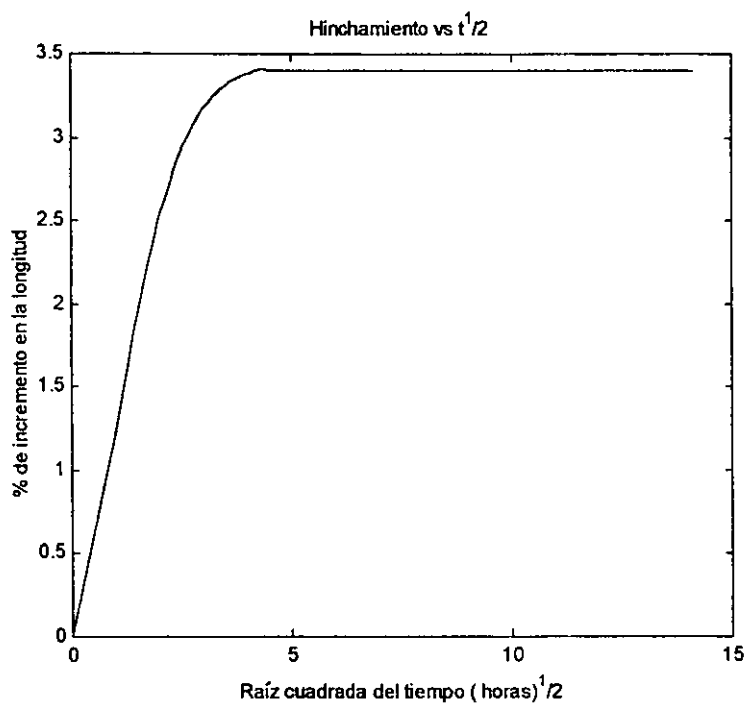
Donde dx es el grosor original de la película, dx' es el tamaño de la película a un tiempo posterior dt . La deformación de la película puede expresarse considerando la razón entre el cambio del tamaño de la película y el tamaño original de la misma esto es: $\frac{dx' - dx}{dx}$.

Expresada en tanto por ciento da:

$$\frac{dx' - dx}{dx} x 100\% = \left(\frac{dx'}{dx} - 1 \right) x 100\% = \epsilon_x x 100\% \quad (4.5)$$

Esta es la deformación porcentual de la película. Para calcular la deformación porcentual del caso IV del capítulo II fue preciso evaluar (4.3) lo cual era realizado en cada paso del cálculo de la solución ϕ . La variación de la cantidad de solvente que entra por unidad de tiempo fue evaluada de la ecuación (2.26) capítulo II. Al integrar ésta y multiplicarla por 100 se obtenía la deformación porcentual. Originalmente la película tenía un grosor de 1mm, y los cálculos mostraron que el grosor final fue de 1.034mm. El incremento de tamaño se reporto en porcentaje de acuerdo a la ecuación (4.5). La gráfica para el incremento del grosor (figura 24), predice deformación isotrópica durante las primeras 8 horas de la difusión y un aumento final de 3.4% de aumento con respecto al grosor inicial de la película.

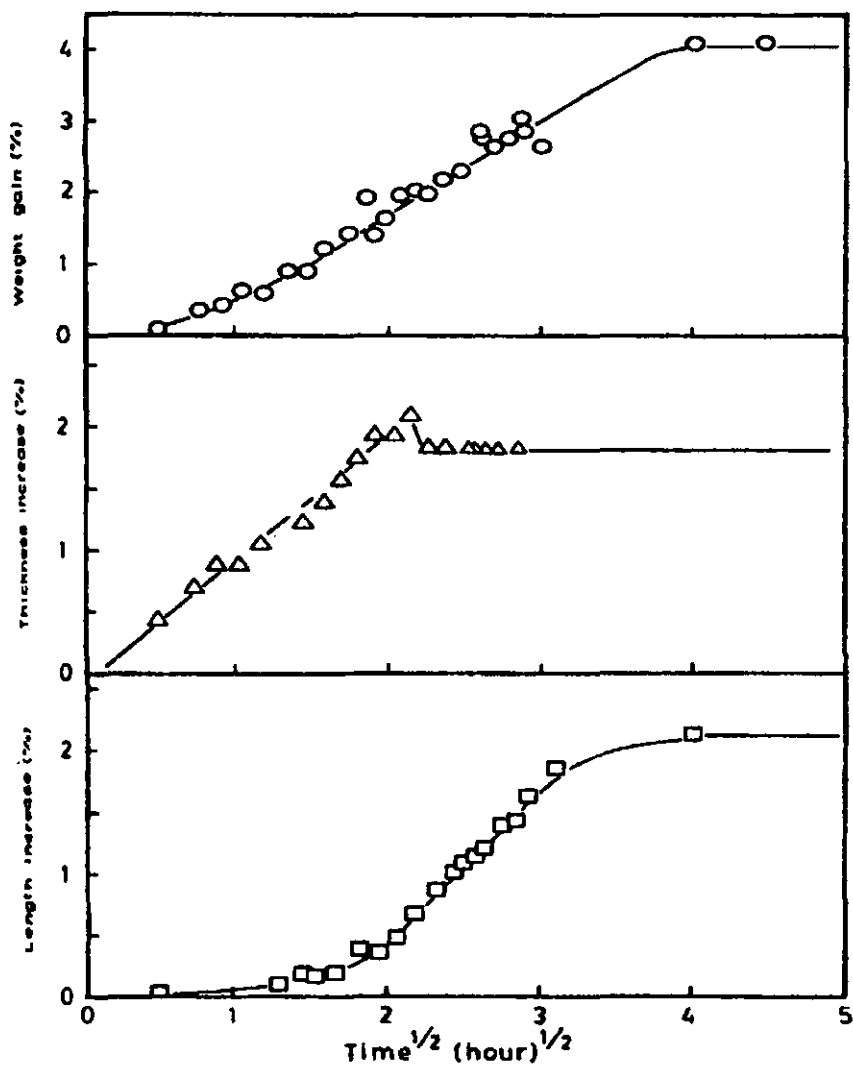
La tasa de hinchamiento calculada en el intervalo [0, 8]hrs fue de 0.8125 %/hr, es decir éste, es el incremento del grosor en porcentaje por hora con respecto al grosor original de la película



25.Figura. Deformación unidimensional de una película de PET semicristalino penetrada por metanol, la deformación se reporta como porcentaje en el incremento de la longitud.

4.7.1 HINCHAMIENTO ANISOTROPICO

Los resultados de aumento de la película en el grosor de medidos por Billovitis et. al³⁷ presentan diferencias con respecto a nuestros resultados. (ver figura 26). Una característica anisotrópica es observada. El hinchamiento del sistema PET -metanol se caracteriza por un aumento lineal en el grosor de la película respecto a la raíz de t . Sin embargo se observa un máximo antes de alcanzar el valor de equilibrio, este pico es una característica del hinchamiento anisotrópico. El valor de equilibrio se alcanza alrededor de las 3 horas. El hinchamiento anisotrópico es típico del transporte no-fickiano. en donde una frontera aguda separa una región exterior hinchada de la región amorfas del polímero semicristalino. Este hinchamiento anisotrópico ocurre debido a que al encontrarse los frentes difusivos, el material comienza a hinchar en las direcciones restantes de la película generando una disminución de la dimensión inicialmente hinchada. Generalmente las propiedades difusivas y mecánicas en un material no son las mismas en diferentes direcciones y a esta propiedad se le conoce como anisotropía. El hecho anterior ya ha sido demostrado por Thomas et al¹⁶ para el sistema polimérico PMMA-metanol.. Evidentemente para considerar tal efecto, es necesario considerar que la película hincha en otra dirección lo que implicaría describir el fenómeno usando una ecuación bidimensional con dos coeficientes difusivos distintos.



26.Figura.Ganacia de Peso, y cambios en las dimensiones de la muestra vs \sqrt{t} en el proceso de abosrción de metanol a 62°C en películas de PET preparadas usando la técnica SINC.

4.8 VALIDEZ DEL MODELO

En esta sección se discute la validez del modelo propuesto en base a la comparación de los resultados obtenidos con los resultados experimentales y haciendo referencia a las hipótesis que fundamentan al modelo. En el caso del modelo unidimensional tratado en este trabajo, la difusión anómala descrita muestra una gran coincidencia respecto a los mecanismos de absorción tal como se discutió en la sección 4.2 en donde se consideraba que la absorción del solvente, se producía por los esfuerzos viscosos de las moléculas de solvente ejercía sobre las paredes del polímero. Se consideró el acoplamiento de las propiedades mecánicas del material por el cual ocurre la difusión. Esta fué la idea principal que motivo la proposición de ecuaciones modificadas de transporte difusivo en sistemas poliméricos semicristalinos. Los esfuerzos internos o lo que aquí llamabamos la presión viscosa era tal, que su valor aumentaba en el interior del material generando el movimiento de las cadenas del polímero, dando como resultado un incremento en el coeficiente de difusión. El valor final de esta presión es precisamente la presión osmótica que impide que más solvente ingrese al material.

Por otra parte el modelo mostró predecir la difusión anómala en polímeros amorfos bajo las condiciones de la presencia del fenómeno plastificante. En contraste, la ley de Fick, la cual se obtuvo para compararla con los resultados del modelo, mostró estar en gran desacuerdo con los resultados experimentales encontrados en la literatura al predecir tiempos demasiados largos para el proceso difusivo así como una curva de absorción característica diferente a la observada experimentalmente.

Un hecho que es de destacarse, es que las ecuaciones (3.8 -9) en combinación con el coeficiente de difusión dependiente de la concentración propuesto en la sección 2.34, predicen el comportamiento difusivo anómalo en el caso del material semicristalino PET cuyo volumen de fracción cristalina era de 0.20. Lo anterior se evidenció de la comparación hecha en la figura 20.

La idea de un coeficiente dependiente de la concentración, esta ligada a la hipótesis del fenómeno de plastificación. y permite modelar la naturaleza cambiante de la estructura del material debido a la introducción de solvente. El aspecto cristalino esta ligado a la estructura del material, por lo que era importante evaluar de que manera se afectaba el fenómeno de plastificación debido al factor mencionado. Una suposición fundamental que se hizo sobre el carácter de las cristalitas fué considerar a estas como "volúmenes" con la capacidad de disminuir las rutas de las moléculas solvente a través del polímero. Esta suposición mencionada, mostró ser efectiva en el caso del mecanismo plastificante considerado en la ecuación (2.43) en la cual. el coeficiente difusivo se ve disminuido por la presencia de las cristalitas.

Ningún efecto de organización de los volúmenes cristalinos fué supuesto y simplemente se consideró que estos se encuentran lo suficientemente "desordenados" como para no influir en la dinámica de hinchamiento (no así en la difusión) del material, es decir se supuso homogeneidad.

Sin embargo discrepancias respecto a la características de la tasa de hinchamiento, señalan que la dinámica de la deformación se ve afectada por la presencia de las cristalitas, y que la ecuación de Maxwell-Cattaneo para la deformación, debe ser remplazada por un

modelo que considere el cambio de las propiedades mecánicas debidas medio. En suma se considera que el modelo es válido para describir la difusión en sistemas amorfos en estado vítreo y aquellos en donde la cristalinidad corresponda a una configuración de red desordenada. El modelo falla al describir la deformación de la película y sólo es compatible a en etapas iniciales cuando la concentración del solvente en el interior de la película es pequeña.

CONCLUSIONES

Las ecuaciones de transporte obtenidas en el capítulo II por medio de la termodinámica extendida permiten describir el fenómeno de la difusión anómala, misma que esta asociada con la aparición de nuevos mecanismos difusivos a través de sistemas poliméricos que se encuentran a temperaturas cercanas a la de transición vítrea. Dada la relevancia del concepto de relajación en termodinámica extendida, se encuentra que la dinámica viscoelástica es la que se encuentra acoplada al fenómeno de difusión. El estudio de la difusión anómala en medios semicristalinos usando un modelo unidimensional permite observar las características del acoplamiento mecánico del material y cómo afecta ésta al transporte de solvente a través de una película. Las principales conclusiones se enumeran a continuación:

a) La introducción de coeficientes dependientes de la difusión permitió incorporar al modelo propuesto las características de la plastificación.

b) Presencia de pequeñas regiones cristalinas en el material. Nuestra suposición original fué que en el caso de que se tratará a la cristalinidad en pequeñas proporciones, esta tendría un papel a nivel molecular de obstáculos rígidos que disminuyen el volumen efectivo para la difusión. Las gráficas del coeficiente de difusión como función de la concentración y el volumen cristalino evidencian que el coeficiente aumenta con respecto a la concentración en forma aproximadamente exponencial. El comportamiento del coeficiente de difusión con respecto a la fracción de volumen cristalino es decreciente.

c) Las ecuaciones diferenciales acopladas de la concentración y la presión viscosa se particularizaron para el sistema Polietileno Tereftalato-Metanol. Las ecuaciones mencionadas se resolvieron considerando una serie de aproximaciones en donde paulativa-

mente se agregaban los componentes del modelo para observar el efecto en la dinámica difusiva. Cuatro casos se estudiaron mostrando el cambio en las curvas de absorción: el primero de ellos el fickiano, y 3 sigmoidales comportamiento anómalo reconocido en la literatura. El coeficiente de Alfrey fué calculado para cada caso y resulto ser mayor que 0.5 en todos los casos excepto en el fickiano donde es igual a 0.5. Lo anterior confirma difusión anómala de acuerdo al criterio de Alfrey.

d) Apreciamos una concordancia aceptable de la curva de absorción predicha por el modelo en el caso de difusión a través del material semicristalino con respecto a la curva de absorción que se reporta en la literatura la cual es sigmoidal. El valor de la tasa de absorción en la región lineal difiere en un 14% del valor reportado en la literatura. Sin embargo, la evolución hacia el equilibrio es muy parecida a la que propone la Ley de Fick.

e) El análisis del número de Deborah, confirmó que la difusión estudiada era anómala obteniéndose un valor de éste entre el cero y la unidad en todo el intervalo de duración del proceso difusivo. La anomalía en este sistema consiste en la presencia de una difusión dirigida por la presión viscosa, misma que controla la difusión en etapas iniciales, el cambio de curvatura debido al punto de inflexión en estas curvas sigmoidales señalan un cambio en las propiedades de la mecánica difusiva al presentarse un comportamiento hacia el equilibrio muy parecido al que predice la ley de Fick.

f) El análisis de la deformación unidimensional calculado por nuestro modelo mostró una dinámica lineal, lo que es resultado de la isotropía supuesta para la deformación de la película estudiada. Sin embargo diferencias con respecto a resultados experimentales fueron encontradas. Particularmente la presencia de regiones cristalinas mostraron un pico en la

gráfica de deformación vs tiempo. debido a las anisotropías mecánicas. De lo anterior se concluye que con respecto al efecto de acoplamiento difusivo no es posible despreciar el efecto de cristalinidad en el material. Por esta razón para un trabajo posterior, se propone como corrección al modelo, introducir ecuaciones constitutivas que consideren la deformación por esfuerzos cortantes y no sólo longitudinales, esto se sugiere al observar los resultados experimentales reportados por Billovitis et al. Las correcciones antes citadas puede hacerse usando las ecuaciones de transporte obtenidas mediante termodinámica extendida. la cual introduce como variables de estado otras componentes del tensor de esfuerzos viscosos.

El caso bidimensional en este modelo de difusión, puede tratar nuevos efectos en la dinámica de hinchamiento debido a las propiedades anisotrópicas de los materiales semicristalinos. Por lo tanto se esperarían dos comportamientos difusivos diferentes en cada una de las direcciones de la película, así como acoplamientos con componentes diferentes del tensor de esfuerzos viscosos. Dado que este último caso no ha sido estudiado con detalle en la literatura, se abren expectativas para la investigación en esta área de la ciencia de materiales.

APENDICE I. PARAMETROS DE VOLUMEN LIBRE

En la tabla que a continuación se muestra se introducen los coeficientes necesarios para evaluar la expresión (2.43) del coeficiente difusivo. Estos valores fueron recopilados de tres fuentes principalmente: el Polymer Handbook de Brandrup I et al³⁵, (sección IV) el libro

Introduction to Physical Polymer Science de Sperling⁴⁰ y el artículo de Durning Penetrant transport in semicristalline poly(ethyleneterephthalate)³⁷.

PARAMETRO METANOL-POLIETILENO

TEREFTALATO

$\hat{V}_1 \left(\frac{cm^3}{g} \right)$	0.809
$\hat{V}_2 \left(\frac{cm^3}{g} \right)$	0.789
$\frac{K_{11}}{\gamma_1} \left(\frac{cm^3}{g^\circ K} \right)$	0.978×10^{-3}
$\frac{K_{12}}{\gamma_2} \left(\frac{cm^3}{g^\circ K} \right)$	6.67×10^{-4}
$K_{21} - T_{g1} (^\circ K)$	10
$K_{22} (^\circ K)$	25
$T_{g2} (^\circ K)$	343
ξ	0.65
$\alpha(T > T_{g2}) (K^{-1})$	2.1×10^{-4}
α_{C2}	0.89×10^{-4}
\hat{V}_1^G	0.75
f_{H2}^G	.0053
D_0	0.120×10^{-7}
E^*	0
γ_2	0.956

APENDICE II METODO DE DIFERENCIAS FINITAS Y ESQUEMA DE CRANK NICHOLSON

II. METODO DE DIFERENCIAS FINITAS.

El método para resolver las ecuaciones (3.1) y (3.2) junto con las condiciones iniciales y de frontera (3.3 -3.6) emplea un esquema numérico de diferencias finitas⁴¹⁻⁴³. A grandes rasgos este método consiste en sustituir las ecuaciones diferenciales por ecuaciones en diferencias, las cuales resultan de discretizar las expresiones correspondientes de las derivadas parciales. La idea principal del método de diferencias finitas es la de aproximar las derivadas de una función $u(x, t)$ por diferencias generadas al desarrollar a esta en series Taylor y tomar la aproximación lineal. El dominio de las variables (x, t) se representan generalmente por una malla rectangular en el caso de que se trabaje coordenadas cartesianas; La malla generada es un rectángulo de N_x puntos por N_t . Los puntos sobre la malla se ubican según las expresiones :

$$x_i = x_0 + i\Delta x_i \text{ con } i = 0, 1, \dots, N_x \quad \Delta x_i = \frac{L}{N_x} \quad (\text{II.1})$$

$$t_j = t_0 + j\Delta t_j \text{ con } j = 0, 1, \dots, N_t \quad \Delta t_j = \frac{L}{N_j} \quad (\text{II.2})$$

$$u_{ij} = u(x_i, t_j) \quad (\text{II.3})$$

Donde L es el dominio donde se quiere resolver la ecuación, t es el tiempo y x es la posición. Se dice que la función u esta discretizada. La primera y segunda derivadas parciales de u se expresan usando las siguientes aproximaciones:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (\text{II.4})$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2) \quad (\text{II.5})$$

A dichas aproximaciones se les conoce como de diferencias directas, las cuales poseen un error asociado a la aproximación lineal. En cuanto a las derivadas temporales expresiones similares se pueden obtenerse simplemente sustituyendo los índices i por j .

II. EL METODO DE CRANK-NICHOLSON

Dentro de las aproximaciones numéricas para resolver ecuaciones diferenciales parciales existen dos tipos: directas e implícitas. Aquí se introduce el método de Crank-Nicholson^{43,45.} que es un método implícito, en el cual para conocer la solución en un punto determinado de la malla, se deben conocer la solución en puntos adyacentes. Lo anterior puede entenderse mejor si observamos la construcción de la expresión en diferencias para la segunda derivada en términos de "puntos" correspondientes a tiempos "posteriores" y tiempos "actuales". Esta es la llamada aproximación de puntos medios de la segunda derivada expresada como:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{u_{i+1,j+1} - 2u_{i,j+1} + u_{i-1,j+1}}{\Delta x^2} + \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{\Delta x^2} \right) + O(\Delta x^2) \quad (\text{II.6})$$

Vemos que ésta es una aproximación de la segunda derivada considerada como un promedio de expresiones de de la segunda derivada en los tiempos $j+1$ y j . Se producen mejores aproximaciones⁴⁵ para evaluar la segunda derivada usando (II.6) en vez de (II.5). El método de Crank Nicholson tiene además la cualidad de ser estable independientemente del tamaño que se tome de la malla⁴⁵, lo que garantiza la veracidad de las soluciones. Por estable entendemos que la solución calculada no oscila o diverge dependiendo del tamaño de la partición que sea proporcionada. No obstante diversos autores recomiendan siempre el uso de particiones pequeñas para obtener resultados más precisos.⁴⁴ Para el problema difusivo en cuestión se emplea un malla en donde $\Delta x = 0.45$ y $\Delta t = 1$ y los valores de $N_x = 100$ y de $N_t = 150$. El método de Crank proporciona una forma muy precisa de generar ecuaciones en diferencias para la evaluación de la solución de ecuaciones diferenciales parciales parabólicas. Este se aplica en el caso de las ecuaciones (3.8 y 3.9) del capítulo III obteniéndose el siguiente esquema:

III.DISCRETIZACION DE ECUACIONES DIFERENCIALES:

La forma de discretizar las ecuaciones diferenciales usando las aproximaciones en diferencias finitas para la primera y segunda derivada producen:

$$\frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{ij}}{\Delta t} = \frac{D(\phi_{ij})}{2} \left(\frac{\phi_{i+1,j+1} - 2\phi_{i,j+1} - \phi_{i-1,j+1}}{\Delta x^2} + \frac{\phi_{i+1,j} - 2\phi_{ij} - \phi_{i-1,j}}{\Delta x^2} \right) + \frac{D(\phi_{ij})}{RT} \left(\frac{P_{i+1,j} - 2P_{ij} - P_{i-1,j}}{\Delta x^2} \right) \quad (II.7)$$

$$\frac{P_{i,j+1} - P_{ij}}{\Delta t} = -\tau^{-1}P_{ij} + \eta(\phi_{ij})\tau^{-1}\left(\frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{ij}}{\Delta t}\right) \quad (\text{II.8})$$

Donde se han utilizado las expresiones en diferencias finitas para la primera derivada usando la diferencia directa y el esquema de Crank para las segundas derivadas. La notación ϕ_{ij} significa el valor de la concentración en el punto (i, j) de la malla donde se colocan los en donde se resuelve la ecuación diferencial y Δt y Δx representan el tamaño de la partición. Lo mismo es aplicable para la presión viscosa P_{ij} . Las constantes D , τ , η tienen el mismo significado físico salvo que ahora la dependencia con ϕ_{ij} implica que su valor dependerá del lugar en la malla en donde se evalúen (cantidades que cambian con la posición y el tiempo). Las ecuaciones en diferencias (II.7, II.8) representan al conjunto de ecuaciones diferenciales no lineales acopladas (3.1 y 3.3) del sistema presentado en el capítulo III, en donde ahora aparecen las cantidades ϕ_{ij} y P_{ij} que deben obtenerse por métodos de álgebra lineal. Esto es, el problema de resolver ecuaciones diferenciales se reduce a resolver un conjunto de ecuaciones lineales para ϕ_{ij} y P_{ij} . Lo anterior se evidenciará líneas abajo.

El paso que debe seguirse después de haberse obtenido (II-7, II-8) es agrupar todos aquellos términos de j similar en las expresiones en dichas expresiones. Esto se debe hacer pues el índice j denota la coordenada temporal. Así que la solución de las ecuaciones en diferencias a un tiempo posterior $j+1$, dependerá del tiempo actual j lo que es consecuencia de la forma de construir el Método de Crank-Nicholson.

$$(1 + \gamma)\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j}(1 - \gamma) - \frac{\gamma}{2}\phi_{i+1,j+1} - \frac{\gamma}{2}\phi_{i-1,j+1} - \frac{\gamma}{2}\phi_{i+1,j} - \frac{\gamma}{2}\phi_{i-1,j}$$

$$+\beta(P_{i+1,j}-2P_{ij}-P_{i-1,j}) = 0 \quad (\text{II.9})$$

$$P_{i,j+1} = \xi P_{ij} + \zeta(\phi_{i,j+1} - \phi_{ij}) \quad (\text{II.10})$$

Donde $\gamma = D(\phi_{i,j})\Delta t/\Delta x^2$ y $\beta = \frac{D(\phi_{i,j})\hat{V}_1}{RT} \frac{\omega_1}{\hat{V}_2\omega_2} \Delta t/\Delta x^2$ $\zeta = \frac{\eta(\phi_{i,j})}{\tau}$ y $\xi = (1 - \frac{\Delta t}{\tau})$

Estas ecuaciones pueden ser reescritas

agrupando para j específicas y haciendo correr todos los índices i - El resultado es una ecuación lineal del tipo:

$$A(\gamma)\phi_{j+1} = A(-\gamma)\phi_j + BP_j + b_i \quad (\text{II.11})$$

$$P_{j+1} = \xi P_j + \zeta(\phi_{j+1} - \phi_j) \quad (\text{II.12})$$

Estas sólo dependen de j o sea del tiempo discretizado y al resolverlas obtendremos la solución del valor de la concentración y de la presión viscosa para todo tiempo en cada punto i de la malla. El sistema de ecuaciones (II.11- II.12) es un conjunto de ecuaciones lineales para ϕ_{j+1} y ϕ_j y donde P_{j+1} es un vector que puede calcularse explícitamente si se conocen la diferencia de los vectores ϕ_{j+1} , ϕ_j y un valor previo de la presión viscosa P_j . Lo anterior posibilita el cálculo debido a que los vectores de condiciones iniciales P_0 y ϕ_0 siempre son conocidos al proporcionar las condiciones iniciales del problema. Las definiciones de las matrices $A(\gamma)$, $A(-\gamma)$, $B(\beta)$.

$$A(\gamma) = \begin{pmatrix} 1 + \gamma & -\frac{\gamma}{2} & .. & ..0 & 0 \\ -\frac{\gamma}{2} & 1 + \gamma & -\frac{\gamma}{2} & ... & 0 \\ 0 & -\frac{\gamma}{2} & 1 + \gamma & -\frac{\gamma}{2} & : \\ : & : & : & ... & 0 \\ 0 & ..0 & .. & -\frac{\gamma}{2} & 1 + \gamma \end{pmatrix}$$

$$A(-\gamma) = \begin{pmatrix} 1-\gamma & \frac{\gamma}{2} & \dots & \dots & 0 & 0 \\ \frac{\gamma}{2} & 1-\gamma & \frac{\gamma}{2} & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \frac{\gamma}{2} & 1-\gamma & \frac{\gamma}{2} & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \frac{\gamma}{2} & 1-\gamma & \dots \end{pmatrix}$$

$$B(\beta) = \begin{pmatrix} -2\beta & \beta & \dots & \dots & 0 & 0 \\ \beta & -2\beta & \beta & \dots & 0 & \dots \\ 0 & \beta & -2\beta & \beta & \vdots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & 0 & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \beta & -2\beta & \dots \end{pmatrix} \quad b = \begin{pmatrix} \phi(0, t) \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \phi(1, t) \end{pmatrix}$$

El vector columna b se introduce para considerar las condiciones de frontera en el sistema. Se puede ver que el problema de resolver ecuaciones diferenciales se reduce a resolver el conjunto de ecuaciones lineales dadas por (II.11 y II.12). Además el acoplamiento se simplifica también, pues para evaluar ϕ_{j+1} y ϕ_j basta sólo conocer un vector de valores iniciales P_j . Las ecuaciones lineales obtenidas pueden resolverse usando algún método de aproximación, tal como el método de Jacobi o el de Gauss-Seidel⁴⁶. Por otra parte la absorción de solvente dada por la ecuación (1.13) del capítulo I, puede ser evaluada por integración numérica.

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = \frac{1}{l} \int_0^l \frac{\phi(x, t)}{\phi_0} dx \quad (\text{II.13})$$

El método de 3/4 de Simpson resulta adecuado para estos propósitos. La solución de las ecuaciones en donde figura la concentración pueden ser presentadas en forma de curvas de nivel graficando ϕ vs x a intervalos de tiempo uniforme. Para simplificar se presentan los resultados en intervalos de 5 horas. La manera para realizar el cálculo pueden hacerse utilizando un paquete científico como MATLAB.

REFERENCIAS.

- 1.- Alonso M Edward Finn, Física Campos y Ondas Vol II, Addison-Welsey.
- 2.-De Groot S. R.Mazur.,Non-equilibrium thermodynamics,North Holland, Amsterdam,1962.
- 3.-Vieth R. W.Diffusion in and through polymers, Principles and applications, haser Edit., 1991.
- 4.-Crank J. The mathematics of diffusion,Clarendon Press, Oxford Science Publications, Second Edition,1975.
- 5.-Rahman M. Applied partial differential equations for scientist and engineers, Pub. Southhampton, Boston,1990.
6. Tanaka T. Fillmore D.J Kinetics of swelling of gels Journal of Chemical Physics, 1979.
- 7.-Alfrey, T. Gurnee Diffusion in glassy polymers E. F Journal of Polymers Science, Vol 12 p.p 249,1966.
- 8.-Young R.Lovell P.A. Introduction to polymers Champman Hall, segunda edición, London 1994.
- 9.-Baumgärtner A. A trapped polymer chain in random porous media, Journal of Chemical Physics, Vol 87, 1987.
- 10.-Sperling L. H. Introduction to physical polymer Science, John Wiley&Sons. Inc, segunda edición. New- York,P.p 304-351 1992.
- 11.-Durning C. F., Rusell D., A mathematical model for diffusion with induced crystallization, Polymer, Vol26, P.p 131-140,1985.
- 12.-PekalskiA.Sznajd-WeronK. Anomalous diffusion from basics to applications, Proceedings, Ladek Zdroj, Poland 1998.
- 13.-Hopfenberg H.B The effect of film thickness and simple history on the parameters describing transport in glassy polymers, Journal Membr.Sci. No.2, (215-230) (1978).
- 14.-Vrentas J.S. Diffusion in polymer solvent systems III. Construction of Deborah number Diagrams Journal of Polymer Science, vol 15, 441-453,(1977).

15.-Vrentas J.S. Diffusion in polymer solvent systems I.I A predictive theory for the dependence of Diffusion Coefficients on Temperature, Concentration, and Molecular Weight, *Journal of Polymer Science*, vol 15, 404-416, 1977.

16.-Thomas N.L. Windle A. H. Diffusion mechanics of the system PMMA-methanol, *Polymer*, 1981, Vol 22.

17.-Samus A. Rossi Guiseppe, Methanol Absorption in Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymers: Relation between solvent Diffusion and changes in Glass Transition Temperature in Glassy Polymeric Materials, *Macromolecules*, Vol 29, 2275-2288, (1996).

18.-Thomas N.L. Windle A.H. A theory of case II diffusion, *Polymer*, Vol 23, 1981.

19.-Hui C. Y Wu K.C Case II diffusion in polymers I. Transient swelling, *Journal of Applied Physics*, Vol 61 Junio, 1987.

20.-Lasky R, Kramer E J, The initial stages of case II diffusion at low penetrant activities, *Polymer*, Vol 29, P.p 673-679, 1988.

21.-Durning C.J. Differential sorption in viscoelastic fluids, *Journal of Polymer Science*, Vol 23, 1831-1855, (1985).

22.-Cox. R, Cohen D. A mathematical model for stress-driven diffusion in polymers, *Journal of Polymer Science*, Vol 27, 589-602, (1989).

23.-Cohen D, Sharp fronts due to diffusion and stress at the glass transition in polymers, *Journal of Polymer Science*, Vol 27, 1731-1747, (1989).

24.-García Colín L, *Termodinámica de Procesos Irreversibles Colección CBI Universidad Autónoma Metropolitana*, 1989.

23.-Jou D, Casas-Vázquez J, Lebon G., *Extended Irreversible Thermodynamics*, Springer-Verlag, Berlín, Segunda Edición, 1996.

24.-Grad H. On the Kinetic Theory of Rarefied Gases, *Communications on Pure and Applied Mathematics*, vol 2, 235, (1949)

25.-Jou D., Camacho J, *On the Non-Equilibrium Thermodynamics of Non-Fickian Diffusion Macromolecules*, 1991, Vol 24, P.p 3597-3602.

26.-Criado -Sancho M, Casas-Vázquez J, *Termodinámica química y de los procesos irreversibles*, Addison Wesley Iberoamericana, 1988.

27.-Vrentas J.S Diffusion in Polymer Solvent Systems I.I A predecive theory for the dependence of diffusion coefficients on temperature, concentration, and molecular weight, *Journal of Polymer Science*, vol 15, 404-416,1977.

28.-Vrentas J.S Diffusion in polymer solvent systems I.Reexamination of the free-volume theory, *Journal of Polymer Science*, vol 15, 404-416,1977.

29.-Duda J. L, Ni Y. C, Vrentas J.S. An equation relating self-diffusion and mutual diffusion coefficients in polymer-solvent systems, *Macromolecules*, Vol. 12, No. 3, 1979.

30.-Vrentas J,S, Vrentas CA new equation relating self-diffusion and mutual diffusion coefficients in polymer-solvent systems, *Macromolecules* Vol 26, 6129-6131,1993.

31.-Tonge M.P, Stubbs, J.M , Penetrant diffusion in poly(methyl methacrylate) near T_g : dependence on temperature and polymer weight fraction, *Polymer*, 1999, P.p 3659-3670.

32.-Kurata M, Thermodynamics of polymer solution, Vol I. Harwood Academic Publishers, London, 1982.

33.-Allan F, Barton M. Handbook of polymer-liquid, interaction parameters and solubility parameters, CEC Press,1990.Edición 1996.

34.-Durning C. F., Rusell D.,A mathematical model for diffusion with induced crystallization:II, *Polymer*, Vol26, P.p 131-140,1985.

35.- Brandrup I. Immergut R. *Polymer Handbook*, P.p IV -135, John Wiley,1975.

36.-Lin S, Koenig J Spectroscopic characterization of the rotational conformations in disordered phase of poly(ethylene Terephthalate), *Journal of Polymer Science*, Vol 29, 2277-2295 (1982).

37.-Billovitis G.F Durning C. J, Penetrant transport in semicrystalline poly(ethyleneterephalate), *Polymer*, Vol 29, P.p,1468-1484 1988.

38.-Ferry J. D. Viscoelastic properties of polymers, 3era ed., Wiley & Sons, New York, 1980,P.p.487.

39.-Lakes R. S. Viscoelastic solids, CRC Press. London, P.p 243-252, 1999.

40.-Sperling L. H. Introduction to physical polymer science, John Wiley & Sons. Inc, segunda edición. New-York,P.p 304-351 1992.

41.-Ames W. Numerical methods for partial differential equations Computer Science and Scientific Computing Academic Press, Tercera Edición,1992.

42.-Borse G.J. Numerical methods with Matlab A Resource for Scientists and Engineers PWS Publishing Company,Boston, 1997.

43.- Morton K,W. Numerical solution of partial differential equations Cambridge University Primera edición 1994.

44.-Ganzha V. Vorozhtov E. Numerical solutions for partial differential equations problem using Mathematica Crc Press.1997.

45.-García A. Numerical methods for physics,Prentice Hall, New Jersey, 1994.

46.-Nakamura S. Análisis numérico y visualización gráfica con Matlab, Prentice Hall, México 1997.

47.-Mathews J. Fink K. Métodos numéricos con Matlab, Prentice Hall, Tercera edición, México, 2000.

48.-Hanselman D.Matlab Edicion Estudiante Ver 5.The MathWorksInc, Prentice Hall, 1996.

49.-Burden R. Faires D. Análisis numérico, Thomson Editores, 61 edición, México, 1998

50.-Gedde. U. Polymer physics, Champan&Hall,London,1995.