

23
2 gim



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

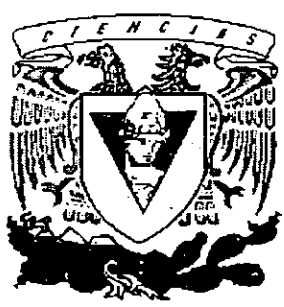
MODELO DE RELAJACIÓN MECÁNICA DE
POLÍMEROS LINEALES ALREDEDOR DE LA
TRANSICIÓN VÍTREA.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

P R E S E N T A :

ANGEL GARCÍA ZAVALA



DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES
DIRECCION DE TESIS:

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA.

FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

1998.

167132

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "Modelo de Relajación Mecánica de Polímeros Lineales Alrededor de la Transición Vítrea"

realizado por GARCIA ZAVALA ANGEL

con número de cuenta 8526771-0 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente .

Director de Tesis
Propietario

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA

Propietario

DR. GUILLERMO PULOS CARDENAS

Propietario

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

Suplente

DR. ROBERTO ALLAN SUSSMAN LIVOVSKY

Suplente

M. EN C. AUGUSTO CABRERA MANUEL

Consejo Departamental de



DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FISICA

A mi esposa Irma porque sin su apoyo, comprensión y amor no hubiera podido realizar este trabajo.

A mis padres Alfredo y Glafira de los que siempre he recibido sus enseñanzas y apoyo.

A mis hermanos Joel, Verónica y Cecilia que siempre me han dado su cariño.

A mi abuelita Soledad por todo su cariño.

A todos mis familiares que siempre me han ayudado: mis tías Patricia, Aurora, Cecilia y Olivia, mis primos Paty, Dany, Manolo, Lili, Paco, Poncho y Rosita y en especial a mis tíos Rubén, Gabriel, Adolfo, Ubertino, Juan y David que han influido en mi formación.

A mis amigos Saúl, Enrique y Emilio por los momentos compartidos durante la carrera y la elaboración de este trabajo.

Agradecimientos:

Al Dr. Luis Felipe del Castillo mi agradecimiento por llevar a cabo la dirección de este trabajo, por sus enseñanzas y confianza otorgada.

A la Dra. Patricia Goldstein, el Dr. Guillermo Pulos, el Dr Roberto Sussman y el M. en C. Augusto Cabrera por la revisión del presente trabajo y sus acertadas correcciones y sugerencias.

A la Biol. Irma García A. por sus comentarios y revisiones.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y a la propia Universidad Nacional Autónoma de México que me dieron la oportunidad de concluir una importante etapa de mi formación profesional.

INTRODUCCIÓN.....	1
1. CAPITULO 1.- DESCRIPCIÓN DE LA TRANSICIÓN VÍTREA.....	4
1.1 - POLÍMEROS.....	4
1.2 - DESCRIPCIÓN DE LA TRANSICIÓN VÍTREA.....	8
1.3 - RELAJACIÓN ALFA Y RELAJACIÓN BETA.....	12
1.4 - CAPACIDAD CALORÍFICA Y ENTROPÍA.....	14
1.5 - FORMA DE VOGELFÜLCHER PARA τ_{α}	16
2. CAPITULO 2.- MODELO.....	20
2.1 - RELAJACIÓN EN MATERIALES POLIMÉRICOS.....	20
2.2 - HIPÓTESIS 1 Y 2.....	21
2.3 - HIPÓTESIS 3 Y 4.....	23
2.4 - HIPÓTESIS 5 Y 6.....	30
3. CAPITULO 3.- ANÁLISIS DEL MODELO.....	35
3.1 - FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN GAUSSIANA.....	36
3.2 - FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE SCHULZ DE 3 VARIABLES.....	39
3.3 - FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN MÁS PROBABLE.....	43
3.4 - MEDIA Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR.....	44
3.5 - GRÁFICAS DEL MODELO.....	46
4. CAPITULO 4.- OBTENCIÓN DE PARÁMETROS DEL MODELO Y COMPARACIÓN CON DATOS EXPERIMENTALES.....	50
4.1 - AJUSTE PARA EL TIEMPO DE RELAJACIÓN ALFA.....	52
4.2 - AJUSTE PARA EL TIEMPO DE RELAJACIÓN BETA.....	55
4.3 - AJUSTE PARA LA FUNCIÓN F.....	60
4.4 - AJUSTES PARA $\phi(T)$ CON LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE SCHULZ DE 3 VARIABLES.....	63
4.5 - AJUSTES PARA $\phi(T)$ CON LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN MÁS PROBABLE.....	69
4.6 - AJUSTES PARA $\phi(T)$ CON LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN GAUSSIANA.....	73
4.7 - COMPARACIÓN CON PARÁMETROS ADICIONALES.....	77
5. CAPITULO 5.- DISCUSIÓN.....	82
6. CONCLUSIONES.....	89
7. REFERENCIAS.....	91

INTRODUCCIÓN

En los últimos cien años, la transición vítrea a sido estudiada por físicos, químicos ingenieros y científicos en materiales. Los trabajos científicos han cubierto los aspectos tanto experimentales como teóricos. Actualmente se tienen numerosos estudios universalmente aceptados, un conocimiento amplio y tecnología útil en materiales formadores de vidrios. Pero una teoría acabada y completa en nuestros días se mantiene aún difícil de conseguir. De ahí que se mantenga tanto el interés científico de adquirir una predictiva teoría de vidrios como los esfuerzos por comprender este complicado fenómeno. En una publicación de Scienceⁱ, el premio nobel P. W. Anderson comentó, “El más profundo y mas insoluble problema en la teoría del estado sólido es probablemente la teoría de la naturaleza de los vidrios y la transición vítrea. Esto puede ser el siguiente parteaguas en la siguiente década”.

En México es de gran importancia la investigación de la física de polímeros, ya que cuenta con grandes recursos petroleros y tiene una industria petroquímica que se dedica en un 70% al campo de polímerosⁱⁱ. En particular, un tema de gran importancia es la relajación de materiales poliméricos a temperaturas en la región de la transición vítrea. En este campo hay actualmente una variedad de teorías basadas en conceptos como volumen libre, entropía, metaestabilidad, percolación y localización, las cuales describen ciertas facetas del comportamiento de los vidrios. Respecto a los polímeros amorfos el más simple comportamiento para la función de decaimiento queda descrito por una función exponencial o de Debye; sin embargo, el comportamiento observado experimentalmente es mucho mas complicado, debido a que existe una gran complejidad en la dinámica molecular^{iii-iv-v}. Para describir este proceso se ha utilizado una función empírica no exponencial propuesta por Kohlraush en el siglo pasado, la cual fue aplicada posteriormente por Williams y Watts (KWW) en el estudio de la relajación dieléctrica^v y que ajusta bien a los datos experimentales para tiempos grandes de relajación. Dicho comportamiento de la función Kohlraush es universal para un sistema complejo y no cuenta con una explicación teórica congruente que parta de primeros principios.

En el presente trabajo se busca hacer congruente la descripción de la relajación de Kohlraush con la contrapartida termodinámica que describe la transición vítrea de materiales poliméricos. Se propone un modelo de relajación viscoelástica para describir los procesos de relajación de polímeros vítreos en un estado cuasiestacionario. Este modelo fue propuesto previamente en base a ideas físicas que toman en cuenta la dinámica molecular así como el efecto de la diversidad de pesos de las macromoléculas, cuyas propiedades son caracterizadas por funciones de distribución de los tiempos característicos^{vi}. El cambio que se proponen ahora es considerar el efecto de la transición vítrea en la cinética de relajación molecular, para comparar con datos obtenidos experimentalmente usando poliestireno.

Además de la propuesta del modelo se tuvieron que realizar programas de cómputo numérico ya que el modelo de relajación se presenta como una función integral.

En el primer capítulo se da una introducción de los tópicos relacionados con el proceso de relajación en presencia de la transición vítrea: esto es, la descripción de los polímeros, las relajaciones alfa y beta, la capacidad calorífica y la entropía involucrados. Además se considera la forma con la que son descritos los tiempos de relajación que obedecen la ley de Vogel-Fulcher para la relajación alfa y la de Arrhenius para la beta.

En el segundo capítulo se formula el modelo que describe el fenómeno de la relajación mecánica de polímeros lineales utilizando para ello los siguientes conceptos.

- a) superposición de tiempos de relajación.
- b) teoría de respuesta lineal.
- c) suposición de que los tiempos de relajación dependen de los pesos moleculares.

d) el fenómeno de la transición vítrea para polímeros lineales es gobernado por el cambio relativo de la capacidad calorífica que sufre el material (función f).

Se presentan también las expresiones para la relajación alfa, la relajación beta y la relajación total de fenómeno de decaimiento.

En el capítulo tercero se presentan las funciones de distribución de los centros de excitación que se utilizan comúnmente en polímeros lineales tales como la función de distribución gaussiana, de schulz y más probable. Estas funciones son necesarias para obtener las funciones de relajación. También en este capítulo se mostrarán las virtudes del modelo al variar sus parámetros.

En el capítulo cuarto se obtienen los parámetros de ajuste con las funciones de distribución del capítulo tercero correspondientes a los mejores ajustes a datos experimentales de la relajación de polímeros lineales y comparaciones de parámetros adiciones que pueden ser obtenidos directamente de los datos del modelo. Se presentan también los ajustes de las funciones necesarias para la obtención de la función de relajación tales como el porcentaje de participación alfa, el tiempo promedio alfa y el tiempo promedio beta.

En el capítulo quinto se discuten algunos puntos que se encontraron en el desarrollo del presente trabajo tal como algunas predicciones que da el modelo, aspectos nuevos en la teoría de materiales poliméricos y secciones que deben ser retomadas con mayor profundidad en trabajos posteriores.

Finalmente en el último capítulo se presentan las conclusiones que se obtuvieron de este trabajo.

1. CAPITULO 1.- Descripción de la transición vítrea.

1.1 -. Polímeros

Un polímero es una molécula muy grande compuesta repetidamente por unidades estructurales llamadas monómeros, unidas por enlaces covalentes. Poli proviene de la palabra griega “muchos” y mer de la palabra griega significando “partes”. Normalmente la palabra polímero es usada cuando hablamos de moléculas cuyo peso molecular (o tamaño) esta en el rango de varios miles o más.

Un polímero lineal es una molécula polimérica en la cual los átomos están más o menos arreglados en una cadena larga. Esta cadena es llamada *columna* o *cadena principal*. Normalmente algunos de estos átomos en la cadena tienen pequeñas cadenas de átomos pegados a ella, estas pequeñas cadenas son llamadas *grupos colgantes* o *subcadenas*.

Ya que los polímeros son muy grandes, estos se comportan de una forma muy diferente de como las moléculas pequeñas lo hacen. Hay tres razones que los hacen diferentes, estas son:

- El enredamiento en las cadenas (chain entanglement).
- Adición de las fuerzas intermoleculares y
- Escala temporal del movimiento.

Enredamiento en las cadenas.- Muchos de los polímeros son lineales, es decir que sus moléculas están unidas en una larga línea formando una gran cadena. No siempre esta cadena está rígida y derecha, sino que es flexible, pudiéndose torcer y curvar. Las cadenas que forman el material al torcerse se envuelven unas con otras formando colectivamente una gran maraña.

Ahora si el polímero esta fundido, las cadenas resbalan y el movimiento de una cadena es fácil, pero cuando el polímero esta en el estado sólido el movimiento de las cadenas es muy difícil debido a la rigidez y al enmarañamiento tan fuerte entre ellos.

En los polímeros sólidos las cadenas están muy enredadas unas con otras y es difícil desenredarlas, esto es lo que hace posible a muchos polímeros ser tan fuertes en materiales como el plástico, pintura, elastómeros y otros compuestos.

Adición de las fuerzas intermoleculares.- Las fuerzas intermoleculares afectan a los polímeros igualmente que a las pequeñas moléculas, pero con los polímeros estas fuerzas están grandemente combinadas, aún la más grande no está exenta de las fuerzas intermoleculares. Aún cuando solamente las fuerzas de Van der Waals son las que cuentan, estas pueden ser muy fuertes en unir diferentes cadenas de polímeros. Esta es otra razón de porqué los polímeros pueden ser muy fuertes como materiales. El polietileno, por ejemplo, es no polar (por lo que sus moléculas no tienen mucha atracción), y con solo las fuerzas de Van der Waals éste se hace tan fuerte que se usa en chalecos antibalas.

Escala temporal del movimiento.- Podemos decir que los polímeros se mueven más lentamente de lo que las moléculas solas lo harían. Al unir muchas moléculas su movimiento se ve restringido por las otras moléculas vecinas, claro que el movimiento de cada molécula es caótico pero por estar unidas solo afectará un poco el movimiento de cadena; esta baja velocidad del movimiento produce efectos inusuales: por ejemplo, si se disuelve un polímero en un solvente, la solución deberá ser más viscosa que el solvente puro, de hecho medidas del cambio de la viscosidad son usadas para estimar el peso molecular de un polímero.

Las propiedades físicas de los materiales poliméricos son ampliamente determinadas por: el peso molecular, resistencia de las fuerzas intermoleculares, regularidad de la estructura polimérica y flexibilidad de la molécula polimérica.

Una propiedad de gran importancia es el peso molecular, ya que muchas de las características de un polímero dependen de este peso.

El grado de polimeración se puede definir como el número de monómeros que se agregaron a la cadena en el proceso de la polimeración, estos valores pueden ser tan altos como 10^6 .

Los materiales poliméricos no están compuestos por conglomerados de igual peso molecular sino mas bien por una distribución de pesos moleculares, conocida como polidispersidad. La polidispersidad se define como el peso molecular promedio

$$M_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} \quad (\text{con } w_i \text{ como la fracción en que participan los pesos moleculares}$$

$$M_i) \text{ dividido por el número de peso molecular promedio } M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}, \quad (\text{con } N_i \text{ el}$$

número de moléculas con pesos moleculares M_i). La definición de polidispersidad se da como el cociente

$$\text{polidispersidad} = \frac{M_w}{M_n}$$

ec. 1.1

Si w_i es una distribución de pesos normalizada, $\sum_i w_i = 1$.

Ya que el peso molecular promedio es siempre igual o mayor que el número de peso molecular promedio, la polidispersidad es igual o más grande que la unidad. Si la polidispersidad es 1, entonces todas las cadenas del polímero deben compartir el mismo grado de polimeración.

Un ejemplo de como el peso molecular afecta las propiedades físicas de un material es la cristalinidad. En los procesos de cristalización, se ha observado que cadenas relativamente pequeñas se organizan en las estructuras cristalinas más libremente que las grandes moléculas, dando entonces que el grado de polimeración es un importante factor en determinar la cristalinidad de un polímero.

Polímeros de bajos pesos moleculares o cadenas cortas son generalmente débiles en resistencia. Aunque estos son cristalinos, solo fuerzas de Van der Waals mantienen la red junta, lo cual hace que las capas cristalinas puedan pasar unas a través de otras causando un rompimiento en el material. Polímeros con altos valores

del peso molecular (polímeros amorfos), tienen gran resistencia ya que las moléculas están enmarañadas entre sí.

1.2 -. Descripción de la transición vítrea.

La forma molecular y la forma en que las moléculas son ordenadas en un sólido son importantes factores en la determinación de las propiedades de los polímeros. Desde polímeros que se desmoronan al tocarse hasta aquellos usados en los chalecos antibalas, la estructura molecular, conformación y orientación de los polímeros puede tener un mayor efecto en las propiedades macroscópicas de los materiales.

La morfología de muchos polímeros es semi-cristalina. Esto es, forman mezclas de pequeños cristales con material amorfo que se funden en un rango de temperaturas en vez de un sólo punto de fusión. El material cristalino muestra un alto grado de orden formado por plegamiento y compactamiento de las cadenas del polímero mientras que la estructura vítrea o amorfa no muestra ningún orden y las cadenas están enredadas como se muestra a continuación

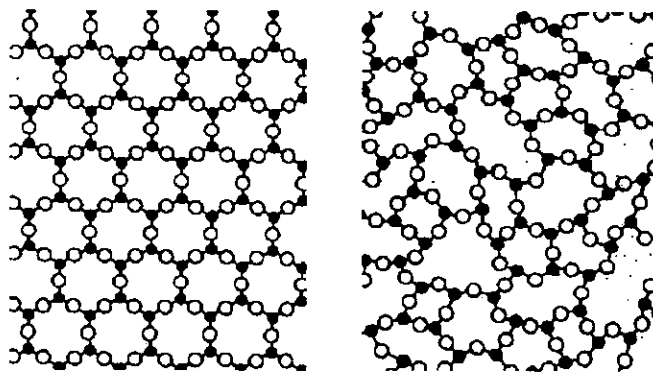


Ilustración 1

Figura esquemática mostrando un material cristalino con estructura ordenada y un material amorfo que no presenta ningún orden en su estructura.

Un sólido amorfo está constituido por cadenas que tienen poca o ninguna orientación en toda la masa del polímero.

La transición vítrea en materiales amorfos es la transición de un fluido a un vidrio rígido que no cristaliza, cuando el material sufre un enfriamiento abajo de la temperatura de fusión^v. Este fenómeno se cumple para polímeros amorfos. La temperatura que representa el punto medio de este proceso es llamada temperatura de

la transición vítrea, T_g (este término es usado ya que el sólido amorfo tiene propiedades similares al vidrio). En esta temperatura sus propiedades mecánicas cambian de aquellas de una goma (elásticos) a aquellas de un vidrio (quebradizas). Abajo de la temperatura de la transición vítrea los movimientos disponibles para el polímero son limitados, pero arriba de la transición vítrea un movimiento que comienza por un átomo puede pasar por una cadena y causar un efecto de movimiento de 50 átomos en el camino.

A continuación se muestra una gráfica del volumen específico del poliestireno atáctico y del módulo viscoelástico, mostrando los cambios que sufre un material amorfo al pasar por la temperatura de la transición vítrea.

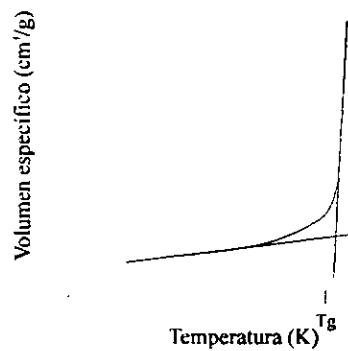


Ilustración 2

Gráfica del volumen específico contra temperatura de un sólido amorfo.

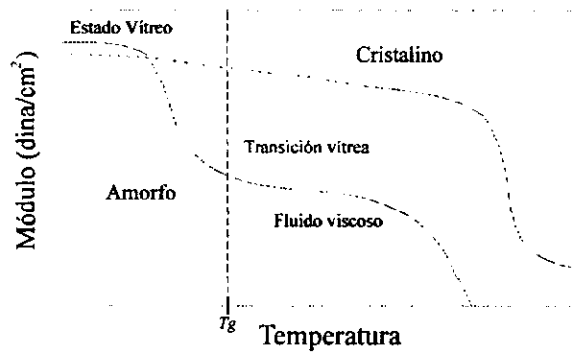


Ilustración 3

Gráfica del módulo viscoelástico contra temperatura para un material amorfo y otro cristalino.

En estas gráficas se puede apreciar los cambios que ocurren en el material antes, sobre y después de la transición vítrea. Con estas gráficas es posible determinar de que material se trata ya sea un material amorfo o cristalino como muestra la Ilustración 3.

La temperatura de la transición vítrea como usualmente es observada ocurre cuando la escala del tiempo en el experimento es comparable a el tiempo de relajación molecular^{vii-viii}.

A temperaturas mayores a T_g , antes de la transición, se dan principalmente los desplazamientos y modificaciones de forma de las cadenas principales, tomando en cuenta los movimientos y reacomodos que puedan tener las moléculas que conforman el polímero. Se supone que a temperaturas menores no hay movimientos totales del polímero.

A temperaturas menores a T_g , se dan transiciones secundarias y son generalmente atribuidas a una o mas procesos de relajación, tales como rotación y/o oscilaciones laterales de cadenas, subgrupos y segmentos cortos de la cadena principal^{viii-ix}.

Por otra parte, la T_g puede cambiar según la velocidad de enfriamiento del polímero, estos cambios varían la T_g de 10 a 20%^v. En la siguiente gráfica de

volumen específico vs. temperatura se observa que la T_g para un polímero es más baja cuando se enfría más despacio.

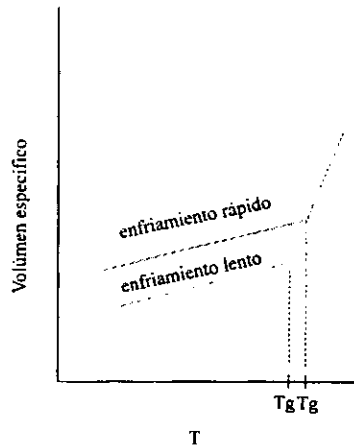


Ilustración 4

Gráfica del volumen específico contra temperatura mostrando diferentes T_g para un mismo material a distintas velocidades de enfriamiento.

La razón de ello se debe a que la reacción de los entrecruzamientos de un polímero se congela en un proceso de enfriamiento rápido; en cambio en un proceso de enfriamiento lento la reacción se da en cierta medida y la T_g disminuye indicando la temperatura a la cual se van congelando los grupos que reaccionan.

1.3 - Relajación alfa y relajación beta.

Cuando la temperatura de un sistema se hace descender mas rápidamente que el tiempo de relajación y que la temperatura final sea menor pero cercana a la T_g , se producirá un polímero vítreo. Si este polímero se mantiene a temperatura constante entonces el volumen del polímero relajará hasta un valor de equilibrio. Cerca de la T_g los cambios en los tiempos de relajación que se aprecian son mayores que los que ocurren a temperaturas mayores a T_g y al disminuir más la temperatura de un sistema abajo de T_g los tiempos de relajación aumentan considerablemente.

El tipo de decaimiento que se observa a temperaturas cercanas y mayores a T_g es la llamada relajación α^{x-xi} , en el caso de los polímeros lineales esta se debe a los desplazamientos y modificaciones de forma de las cadenas principales, tomando en cuenta los movimientos y reacomodos que puedan tener las moléculas que conforman el polímero^{ix}.

De las propiedades de la relajación de polímeros amorfos arriba y cerca de T_g su decaimiento ha sido descrito por la función empírica no exponencial de Kolhraush-Williams-Watts (KWW) que esta dada por:

$$\phi(t) = e^{\left(-\left(\frac{t}{\tau_\alpha(T)}\right)^\beta\right)}$$

ec. 1.2

donde $\phi(t)$ es la función de relajación y β , τ_α son parámetros de ajuste con $0 < \beta < 1$. Esta función describe correctamente la relajación α para tiempos grandes aunque no esta sustentada cabalmente por principios físicos.

Abajo de T_g , tenemos el decaimiento β el cual solo toma en cuenta pequeños desplazamientos de porciones de cadena y rotaciones de la cadena principal polimérica^{x-ix}. La relajación β , ha sido estudiada por diversos autores^{xii} y los procesos de decaimiento son producidos por varios factores.

1. Procesos de reorientación de las cadenas laterales (side chains).
2. Oscilaciones torsionales de la cadena principal.

El decaimiento β se produce tanto abajo de la Tg como por arriba, sin embargo esta solo es significativa bajo la Tg ya que por encima queda cubierta por los movimientos globales de la macromolécula.

De acuerdo a resultados experimentales^x, que se han realizado bajo la Tg, se puede describir la relajación β correctamente a través de una función exponencial o de Debye. Entonces

$$\phi_{\beta}(t, T) = e^{\left(\frac{-t}{\tau_{\beta}(T)}\right)}$$

ec. 1.3

donde $\tau_{\beta}(T)$ es el tiempo característico dependiente de la temperatura.

Vemos entonces que el proceso de relajación para un polímero lineal queda descrito por dos decaimientos principales el α y el β donde dependiendo del valor de la temperatura uno es más significativo que el otro.

1.4 - Capacidad calorífica y entropía.

En la región de temperaturas cercanas a T_g hay cambios en la expansibilidad, compresibilidad, entropía (S), calor específico (C_p), etc. Estos cambios también como otros criterios son utilizados para asignar un valor a T_g ; sin embargo, estas observaciones pueden causar dificultad en la asignación de una sola temperatura. Afortunadamente C_p no exhibe saltos abajo de T_g y por eso puede ser usado sin ambigüedad para asignar a T_g un valor.

Como veremos en el siguiente capítulo la C_p es muy importante ya que además de establecer a T_g un único valor su comportamiento describe en buena medida el fenómeno de la transición vítrea.

A continuación se muestra el comportamiento del calor específico así como de la entropía en un sólido amorfo a diferentes velocidades de enfriamiento mostrando que existe en T_g un cambio de valor. Como se señaló en el punto 1.2 el valor de la T_g decrece al enfriar más lentamente el material.

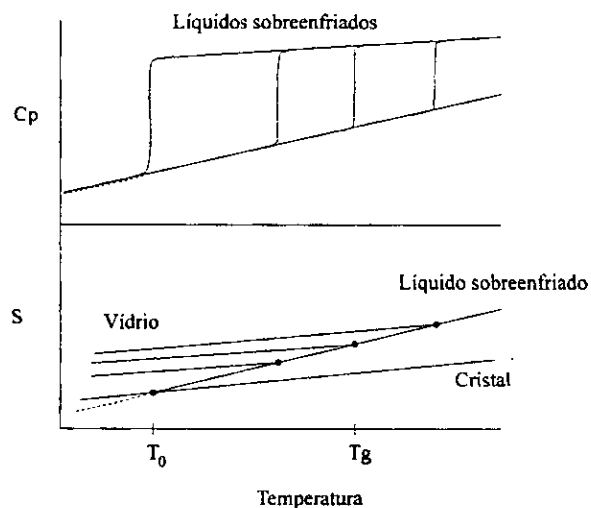


Ilustración 5

Gráficas del calor específico y entropía contra temperatura a diferentes velocidades de enfriamiento.

Una consideración importante que se mostrará con mayor detalle en el siguiente capítulo es que la temperatura en la que cesa el fenómeno de la transición vítrea no puede ser menor a cierta temperatura T_0 debido a restricciones termodinámicas en el sistema atribuidas a la entropía (punto donde el sistema ya no puede relajar más). Este punto T_0 puede ser apreciado en la ilustración anterior.

1.5 -. Forma de Vogel-Fulcher para τ_α

Cuantitativamente una aproximación razonable para ΔC_p esta dada por^{xv}

$$\Delta C_p = \frac{c}{T}$$

ec. 1.4

donde c es una constante. Si ahora calculamos S introduciendo el valor de C_p entonces

$$S = \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \int_{T_0}^T \frac{c}{T^2} dT = \Delta C_{p(T_0)} \frac{T - T_0}{T}$$

ec. 1.5

mostrando que la entropía es proporcional a los cambios que haya de la capacidad calorífica y por lo tanto podemos considerar a C_p como una medida del cambio en energía de un polímero en su transición vítrea.

La teoría de Gibbs-DiMarzio^{xiii} fue la primera teoría física de la transición vítrea basada en el uso de la mecánica estadística de polímeros. Esta revela el mecanismo molecular de la transición vítrea, demostrando que la transición del estado elástico al estado vítreo y la magnitud de la temperatura de la transición vítrea son gobernados por dos parámetros: la diferencia de energía $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ correspondientes a la energía entre dos estados configuracionales y la energía de formación de huecos α_e es decir la energía de interacción intermolecular.

Fueron Adams y Gibbs^{xiv} quienes utilizaron las ideas de Gibbs-DiMarzio para describir la dependencia de la temperatura del tiempo de relajación sobre la transición vítrea. Ellos asumen que la dependencia de τ en la temperatura sobre la región de la transición es determinada por el cambio de las dimensiones de las regiones rearrregladas cooperativamente. Esto ha mostrado que el tamaño de estas regiones puede ser descritas en términos de la entropía configuracional.

Las regiones rearrgladas cooperativamente son tratadas como un subsistema de una muestra en el cual las fluctuaciones de entalpía son frecuentes de ocurrir. Se presume que las regiones rearrgladas cooperativamente son posibles en los subsistemas fijos, dependiendo de sus dimensiones y se asume que cada subsistema interactúa solamente con los sistemas macroscópicos. La dependencia de la temperatura del tiempo de relajación del movimiento segmental en la región de la transición vítrea es expresada, de acuerdo con Adam y Gibbs, por la siguiente relación

$$\tau = A e^{\left(\frac{Z\Delta F}{kT}\right)} = A e^{\left(\frac{N_0 s_c}{S_c kT}\right)}$$

ec. 1.6

donde A es una cierta constante la cual es prácticamente independiente de la temperatura; ΔF es la energía libre requerida para la reorientación por unidad de repetición de la cadena; Z es el tamaño más pequeño de la región cooperativa ($Z = (N_0 s_c) / (S_c k T)$) donde N_0 es el número de Avogadro ; s_c es la entropía crítica configuracional del más pequeño subsistema capaz de tomar parte en la transición cooperativa; S_c es la entropía configuracional molar de la muestra macroscópica.

La ecuación anterior permite estimar cuantitativamente la variación de la temperatura de la transición vítrea de las regiones amorfas de los polímeros cristalinos con un cambio en el grado de cristalinidad. Efectivamente como ya ha sido mencionado, un incremento en el grado de cristalinidad resulta en alguna extensión de dos cadenas fase en las regiones amorfas.

Las cadenas extendidas se caracterizan por una menor entropía, la cual conduce a un decremento de S_c con incremento en el grado de cristalinidad. De esta fórmula se sigue que como el valor de S_c decrece el tiempo de relajación se incrementa. Un incremento en τ resulta naturalmente en un incremento de T_g . Obviamente, aún un cambio ligero en S_c puede conducir a grandes cambios en τ , ya que el tiempo de relajación depende de S_c por una ley exponencial. La teoría de Adams y Gibbs provee

una descripción satisfactoria del cambio del tiempo de relajación del movimiento segmental y de la temperatura de la transición vítrea de regiones amorfas causadas por un cambio en el grado de cristalinidad de polímeros cristalinos.

Así de la teoría de Adam-Gibbs de las propiedades de relajamiento de líquidos viscosos se cumple la siguiente ecuación para los tiempos de relajación^{xy} τ

$$\tau = f(T, S)$$

ec. 1.7

de la cual se puede derivar que

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{-C}{TS}\right)}$$

ec. 1.8

donde C es constante.

Entonces de la ec. 1.5 se puede obtener que

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{BT_\alpha}{T-T_\alpha}\right)}$$

ec. 1.9

con B y τ_0 constantes y T_α es la temperatura identificada con T_θ . Esta ecuación que depende de la temperatura fue encontrada empíricamente y es llamada ley de Vogel-Fulcher, este resultado se puede deducir directamente de la teoría de Adam-Gibbs.

Los tiempos de relajación para temperaturas cercanos o mayores a la T_g obedecen esta ley, sin embargo para temperaturas cercanas o menores a T_g los tiempos de decaimiento obedecen mas bien una ecuación de Arrhenius que esta dada de la forma

$$\tau = A e^{\left(\frac{B}{T}\right)}$$

ec. 1.10

2. CAPITULO 2.- Modelo.

2.1 -. Relajación en materiales poliméricos

Cuando tenemos un sistema que no está en equilibrio se puede observar un proceso donde las propiedades del sistema cambian hasta alcanzar dicho estado. A este proceso se le llama relajación. Los cambios de presión o temperatura producen reajustes en el sistema y estos reajustes producen cambios o relajaciones en el material. En un material polimérico amorfo a temperaturas mayores a T_g , los principales cambios que hay en el sistema son debidos al movimiento de los *segmentos largos o cadenas principales*^{xi}; para describir la evolución temporal de una propiedad se usa la función de relajación o decaimiento ϕ .

El tiempo que tarda un sistema en alcanzar su equilibrio se llama tiempo de relajación, tiempo característico o de decaimiento, τ .

La importancia de la función de relajación es que nos da toda la información física de como se comporta el sistema en el tiempo (si se tiene como variable independiente a la densidad por ejemplo, se puede obtener su comportamiento al equilibrio). Además si nosotros conocemos esta función de decaimiento entonces es posible obtener también el comportamiento de otras variables del sistema, como por ejemplo la función de relajación de los esfuerzos.

En este trabajo vamos a proponer un modelo que describa la función de relajación en el tiempo para materiales poliméricos amorfos, tomando en cuenta las siguientes hipótesis que se van a desarrollar en los siguientes incisos.

1. Se supone que tenemos un polímero amorfo en un estado fuera del equilibrio. El decaimiento de este sistema a temperaturas mayores a T_g está descrita por la función de relajación ϕ_α .
2. Se supone que el sistema se encuentra ligeramente perturbado del estado de equilibrio en $t = 0$ para que la función de relajación esté descrita por la teoría de respuesta lineal (superposición de eventos independientes).

3. Se supone que los tiempos de relajación del sistema dependen de los pesos moleculares (teoría de reptación para $T > T_g$).
4. También se supone que los tiempos de relajación dependen de la temperatura, en la forma de Vogel y Fulcher, para $T > T_g$.
5. Una relajación beta coexiste con la relajación alfa. Extendiendo el principio de superposición, la función de relajación tiene entonces la siguiente forma $\phi = f \phi_\alpha + (1 - f) \phi_\beta$, donde f es el porcentaje en que participa la relajación alfa.
6. La transición vítrea se describe mediante el cambio de f y dicho cambio esta gobernado por el cambio de la capacidad calorífica que sufre el material.

2.2 -. Hipótesis 1 y 2

Supongamos que se tiene un material polimérico amorfo en un estado fuera del equilibrio. Considerando un proceso a temperatura constante (hipótesis 1), al transcurrir el tiempo este sistema decaerá hasta alcanzar el estado de equilibrio, la relajación que se observa a temperaturas mayores a T_g es la llamada α .

2.2.1 -. Construcción de la función de relajación.

El caso más sencillo de una relajación es aquel en el que ocurre un solo modo de decaimiento, lo cual es descrito por una función exponencial y representa un proceso simple donde se mantiene constante el tiempo característico en todo el proceso. En esa situación el sistema obedecerá la siguiente ecuación

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

ec. 2.1

donde t es el tiempo, $\phi(t)$ es la función de relajación y τ es el tiempo característico del sistema.

El proceso queda descrito entonces por

$$\phi(t) = \phi_0 e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)}$$

ec. 2.2

Se dice que el decaimiento es exponencial. Sin embargo para materiales complejos como los polímeros, las moléculas no son simples y la interacción entre ellas no es despreciable por lo que no tienen un modo único de relajación^{vi} y por lo tanto la función exponencial no describe adecuadamente este fenómeno. En el caso de los polímeros hay una serie de modos simples de decaimiento.

Para describir un proceso donde no hay un solo modo simple, vamos a suponer que el sistema se perturba ligeramente del estado de equilibrio en $t = 0$. En estas condiciones se puede mantener válida la hipótesis de la teoría de respuesta lineal, que esta enfocada a describir el cambio en las variables dinámicas de un sistema cuando este ha sido perturbado por un agente externo^{vi} (hipótesis 2), y así la función de relajación se puede describir como una suma de procesos simples. Podemos suponer entonces que existen N modos diferentes y la función estará dada como

$$\phi(t) = \sum_{i=1}^N \phi_{i0} \phi_i(t) = \sum_{i=1}^N \phi_{i0} e^{\left(\frac{-t}{\tau_i}\right)}$$

ec. 2.3

donde las ϕ_{i0} son constantes e independientes del tiempo, las τ_i son los tiempos característicos y t representa el tiempo.

Si la distribución de modos es continua entonces la ec. 2.3 se puede sustituir por

$$\phi_{\alpha}(t) = \int_0^{\infty} \rho(\tau) e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} d\tau$$

ec. 2.4

La función de relajación alfa dependiente del tiempo queda descrita por la ec. 2.4, donde la $\rho(\tau)$ es la función de distribución de los tiempos característicos del fenómeno también conocida como distribución de tiempos o espectro de tiempos.

2.3 -. Hipótesis 3 y 4

De acuerdo a la hipótesis 3 se supone que los tiempos característicos dependen de los pesos moleculares, denominados M (modelo de reptación).

Cuando tenemos un polímero lineal amorfo a una temperatura arriba de su T_g , se tiene que las cadenas tienen movimientos complicados formando una gran maraña, enganchándose unas con otras, aquí los valores de los tiempos de decaimiento dependen de esta complicada dinámica molecular.

Para describir la compleja dinámica colectiva se utilizará el modelo de reptación^{xvi}. La suposición de este modelo consiste en que debido al enmarañamiento y enganchamiento de las cadenas, éstas forman un tubo por donde la cadena polimérica se puede mover, por lo que el movimiento principal será el “arrastre” a lo largo del tubo y de ahí su nombre (ver ilustración).

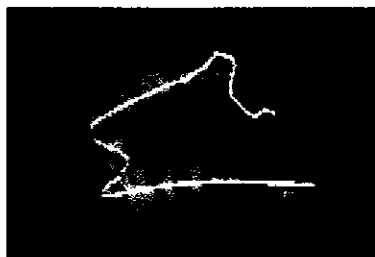


Ilustración 6

Figura modelada por computadora (universidad de Leeds, Inglaterra) de una cadena polimérica arrastrándose por un tubo.

De acuerdo al modelo de reptación hay una relación de proporcionalidad para el tiempo de decaimiento y los pesos moleculares de las cadenas M , que esta dada por:

$$\tau \approx M^3$$

ec. 2.5

Sin embargo experimentalmente se ha observado que^{xvii}

$$\tau \approx M^{3.4}$$

ec. 2.6

El cual es predicho por el modelo de reptación modificado^{iv}.

La relación entre el tiempo característico y los pesos moleculares de las cadenas en general se puede expresar como

$$\tau \approx M^l$$

ec. 2.7

donde l es un número positivo que refleja la naturaleza de la dinámica colectiva de las moléculas y que se denominará “exponente de interacción”.

La relación ec. 2.7 indica que la resistencia que ofrece el medio al movimiento de las cadenas aumenta al aumentar la longitud de estas.

De la ec. 2.7 podemos obtener la igualdad para los tiempos de decaimiento

$$\tau = \tau_0 M^l$$

ec. 2.8

Con datos que aparecen en la literatura se puede formar la siguiente tabla.

Tabla 2-1

Tabla con diferentes exponentes de l de acuerdo al modelo fisico.

<i>l</i>	Sistemas o Modelos Físicos
0	Material en el que existe un único modo de relajación
1/2	Sistema Formado por partículas puntuales, sin interacción entre ellas
3/2	Valor experimental para soluciones poliméricas: Modelo Zimm
2	Modelo de Rouse
3	Modelo de Reptación
3.4	Valor experimental para polímeros viscosos de alto peso molecular

Usando la superposición de la ec. 2.4 y que los tiempos característicos τ dependen de M podemos obtener que

$$\rho(\tau_M) d\tau_M = \rho(\tau_M) \frac{d\tau_M}{dM} dM = w'(M) dM$$

ec. 2.9

donde $w'(M)$ es la función de distribución de pesos moleculares.

La forma más general de describir el relajamiento de cualquier sistema es a través de la energía, por lo que es deseable expresar el espectro de tiempos en términos de esta. Para modificar nuestro modelo y hacerlo más general vamos a expresarlo en términos energéticos. Físicamente los enganchamientos entre cadenas están asociados a puntos de excitación. En el punto donde están enganchadas las cadenas y donde una jala en una dirección y otra u otras en otra dirección se acumula energía potencial que adquiere el sistema. Por analogía, cada enganchamiento es

semejante al sistema de un resorte, que al estirar guarda energía. A cada enganchamiento le nombraremos “centros de excitación”.

El número de centros de excitación (que denominaremos x) en una cadena depende del peso molecular de acuerdo a la siguiente relación

$$x = \frac{M}{M_e}$$

ec. 2.10

Donde M es el peso molecular y M_e es el peso molecular promedio entre dos enganchamientos consecutivos en una cadena polimérica. Dado que M puede tener como mínimo valor M_e se deduce que x no puede valer menos que la unidad por tanto $x_{min} = 1$.

La siguiente ilustración muestra los enganchamientos entre cadenas poliméricas así como M y M_e . Ya que suponemos un polímero lineal el peso molecular M será proporcional a L , la longitud de la cadena polimérica.

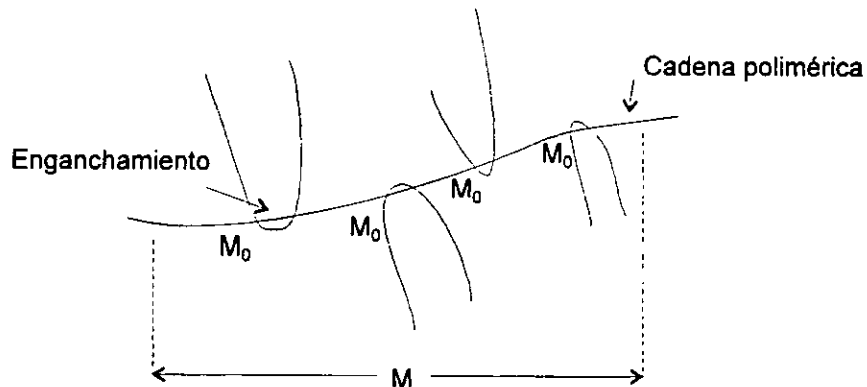


Ilustración 7

Figura mostrando los enganchamientos que se producen cada M_e en un segmento de cadena de peso molecular M .

Usando una vez mas la regla de la cadena y que M depende de x se obtiene

$$w'(M) dM = w'(M) \frac{dM}{dx} dx = w(x) dx$$

ec. 2.11

por lo que la ec. 2.4 deberá tener la forma

$$\phi_\alpha = \int_0^\infty w(x) e^{\left(\frac{-t}{\tau_\alpha(T,M)}\right)} dx$$

ec. 2.12

Ya que x no puede tener los valores entre 0 y 1 la función debe ser normalizada para cumplir la condición $\phi_\alpha(0) = 1$, por lo que en cada integral que contenga la función de distribución $w(x)$ los límites deberán ser de 1 a infinito y ser dividida por un factor de normalización que llamaremos f_n , dado por

$$f_n = \int_1^\infty w(x) dx$$

ec. 2.13

así la ec. 2.12 tomará la forma

$$\phi_\alpha = \frac{1}{f_n} \int_1^\infty w(x) e^{\left(\frac{-t}{\tau_\alpha(T,M)}\right)} dx$$

ec. 2.14

siendo $\tau_\alpha(T, M)$ el tiempo de decaimiento dependiente de T y M .

Del modelo de reptación modificado se tiene que

$$\tau_\alpha(T, M) = \tau_{0\alpha}(T) M'$$

ec. 2.15

si ahora sacamos el promedio con respecto a M

$$\langle \tau_{\alpha}(T, M) \rangle = \tau_{0\alpha} \langle M' \rangle$$

ec. 2.16

sustituyendo $\tau_{0\alpha}(T)$ en la ec. 2.15 tenemos

$$\tau_{\alpha}(T, M) = \langle \tau_{\alpha}(T, M) \rangle \frac{M'}{\langle M' \rangle}$$

ec. 2.17

Se sabe que el promedio del tiempo de decaimiento $\langle \tau_{\alpha}(T, M) \rangle$ es una función de la temperatura (hipótesis 4), este promedio se puede expresar por una función del tipo Vogel-Fulcher^{xviii} y esta relación esta dada por

$$\langle \tau_{\alpha}(T, M) \rangle = A e^{\left(\frac{BT_0}{T-T_0} \right)}$$

ec. 2.18

donde la dependencia de M esta implícita, A y B son constantes, T_0 es una temperatura constante abajo de T_g pero mayor que 0 K y T es la temperatura absoluta. Tenemos entonces que la ec. 2.15 queda

$$\tau_{\alpha}(T, M) = A e^{\left(\frac{BT_0}{T-T_0} \right)} \frac{M'}{\langle M' \rangle}$$

ec. 2.19

Ahora usando la ec. 2.10 tenemos finalmente que

$$\tau_{\alpha}(T, M) = A e^{\left(\frac{BT_0}{T-T_0}\right)} \frac{\left(\frac{M}{M_0}\right)^i}{\left\langle \frac{M'}{M_0} \right\rangle} = A e^{\left(\frac{BT_0}{T-T_0}\right)} \frac{x^i}{\langle x^i \rangle}$$

ec. 2.20

donde

$$\langle x^i \rangle = \frac{1}{f_n} \int_1^{\infty} w(x) x^i dx$$

ec. 2.21

De acuerdo a la ec. 2.4, ec. 2.9 y ec. 2.11 obtenemos la función de relajación alfa dada por

$$\phi_{\alpha} = \frac{1}{f_n} \int_1^{\infty} w(x) e^{\left(\frac{-t}{\tau_{\alpha}(T,x)}\right)} dx$$

ec. 2.22

donde $w(x)$ es la función de distribución de los centros de excitación y el tiempo característico $\tau_{\alpha}(T, x)$ dado por la ec. 2.20.

2.4 -. Hipótesis 5 y 6

Como ya se apuntó el decaimiento β toma en cuenta los movimientos y reacomodos de las cadenas laterales (side-chains) y las oscilaciones torsionales de la cadena principal. Esta relajación es descrita por una función de tipo exponencial dada por

$$\phi_{\beta}(t, T) = e^{\left(\frac{-t}{\langle \tau_{\beta}(T) \rangle}\right)}$$

ec. 2.23

donde $\langle \tau_{\beta}(T) \rangle$ es el tiempo característico. Ya que en esta región solo existe un modo de relajación se tiene que $\langle \tau_{\beta}(T) \rangle = \tau_{\beta}(T)$.

También como en el caso de la función del tiempo característico del decaimiento α , la función que describe los tiempos característicos depende de la temperatura^{xi} y es descrita por una función del tipo Arrhenius dada por

$$\tau_{\beta}(T) = \tau_0 e^{\left(\frac{A}{T}\right)}$$

ec. 2.24

Con τ_0 y A constantes y T es la temperatura absoluta.

Entonces extendiendo el principio de superposición la función de decaimiento será la suma de los dos tipos de relajación, la alfa y la beta (hipótesis 5).

Entonces la función completa estará dada por

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

ec. 2.25

donde f es el porcentaje que participa el decaimiento alfa en todo momento en el proceso.

Históricamente, sólo la fusión y la transición vítrea requieren de la participación de muchas moléculas simultáneamente, ocurriendo sobre una zona de temperaturas. En algunos aspectos las medidas calorimétricas no son tan sensitivas como otras técnicas, sin embargo estas tienen una alta capacidad discriminadora y pueden distinguir entre diferentes formas de transiciones independientemente^{vii-xix}. Si un proceso dado no es acompañado por una transición de fase, ésta aún puede ser aparente en la curva de C_p vs T . Así la población de cambios de los niveles de energía molecular con la temperatura y absorción de calor deberán ocurrir cuando un número de moléculas se mueven hacia más altos estados de energía^{vii}.

En el fenómeno de la transición vítrea la T_g se observa comúnmente cuando la escala de tiempo del experimento es comparable al tiempo de decaimiento molecular y en este sentido no hay diferencia con otros procesos de relajación que ocurren en los polímeros. Sin embargo la diferencia estriba en que los grados de libertad responsables de la transición vítrea deberán desaparecer a alguna temperatura abajo de T_g y arriba del cero absoluto^{vii}, esa temperatura se considera igual a $T = T_0$.

Se ha visto que ciertas variables termodinámicas (volumen, entropía, entalpía) son continuas a través de la transición vítrea, aunque exhiben ahí un cambio de pendiente, lo que implica que en T_g deberá haber una discontinuidad en las variables derivadas o intensivas, tal como el coeficiente de expansión térmica $\alpha_T = (\partial \ln V / \partial T)_p$, compresibilidad $k_T = -(\partial \ln V / \partial T)_T$ y la capacidad calorífica $C_p = (\partial H / \partial T)_p$. El comportamiento de la capacidad calorífica así como la diferencia de entropías se muestra a continuación para acetato de litio^v.

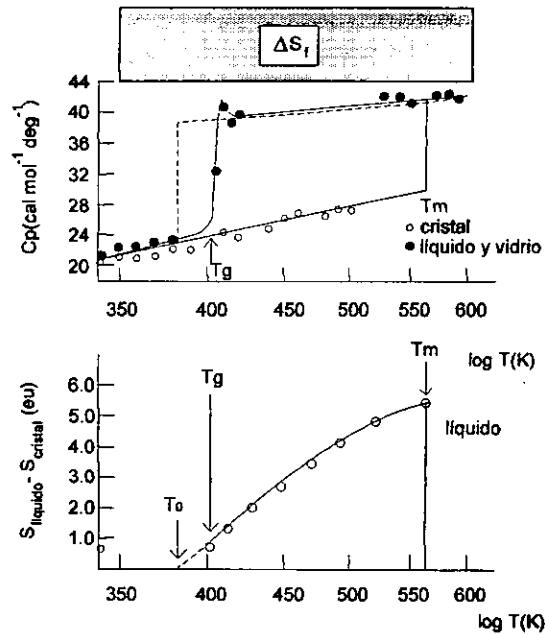


Ilustración 8

Gráficas de (a) la capacidad calorífica de un vidrio, líquido y cristal de acetato de litio. Los datos están graficados contra $\log(T)$ así que las áreas bajo las curvas dan directamente la entropía. (b) La diferencia de entropía entre las fases de líquido y cristal como función de la temperatura.

El valor de la capacidad calorífica para un vidrio es generalmente mayor comparado con el de un cristal, pero considerablemente más pequeño que el de un líquido^v. Sin embargo variaciones marcadas en la magnitud de la discontinuidad en ΔC_p en T_g son claramente aparentes para los diferentes sistemas formadores de vidrios.

Se puede esperar que la entropía juega un papel importante en la determinación de la transición vítrea ya que estamos considerando sistemas desordenados. Un hecho importante fue apuntado por Kauzmann (1948) y concierne al descenso del exceso de la capacidad calorífica del vidrio. Este exceso en C_p viene de contribuciones debido a la configuración de los grados de libertad, que guarda desde el estado de líquido sobreenfriado^v.

El área bajo la curva de la capacidad calorífica vs el logaritmo de la temperatura es la entropía. El cambio en entropía sobre la fusión de un cristal el cual

ocurre a T_m es ΔS_f . La temperatura, definida por la igualdad de áreas entre C_p vs $\ln T$ y ΔS_f es llamada la temperatura ideal calorimétrica de la transición vítrea, T_0 .

La más baja temperatura a la cual el líquido puede ser sobreenfriado por un progresivo enfriamiento en un experimento, aún manteniendo el gran valor de C_p del líquido, es gobernado por el requerimiento de que el área bajo C_p vs $\ln T$ sea igual o más grande que ΔS_f . La T_g experimental no puede decrecer abajo de T_0 , ya que si lo hace la entropía total del líquido deberá caer abajo de la del cristal, violando la tercera ley de la termodinámica (paradoja de Kauzmann). Concluyendo entonces que aún no contribuyendo otros factores a la transición vítrea, la capacidad calorífica deberá decrecer fuertemente a una cierta temperatura como un resultado de solamente consideraciones de equilibrio termodinámico. Si el equilibrio con respecto a algún grado de libertad se pierde durante un proceso de enfriamiento, entonces las fluctuaciones en la entropía total asociados con ese grado de libertad deben cesar de contribuir a la capacidad calorífica de acuerdo a la diferencia de temperatura respecto a la T_0 del material como lo acusa la ecuación^{xx}

$$S = \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

ec. 2.26

Además, en la transición vítrea cuando baja la temperatura deberá siempre ser acompañada por un decremento de la capacidad calorífica. Este cambio puede en algunos casos ser muy pequeño, pero la desigualdad $C_{pl} - C_{pv} = \Delta C_p > 0$ (C_{pl} calor específico del líquido y C_{pv} calor específico del vidrio) no puede ser violada.

Como se dejó asentado en la sección 1.4 el comportamiento de C_p describe correctamente la transición vítrea que sufre el material y se encuentra razonable que de acuerdo a la hipótesis 6 se asigne este comportamiento a f . Para adecuar f a valores entre 0 y 1 es necesario normalizar el cambio en ΔC_p cumpliéndose las condiciones que abajo de T_g la f debe ser cero, coincidiendo en que la relajación α no debe estar

presente y en cambio la β sí, por otra parte arriba de T_g , f será aproximadamente 1 siendo la relajación α la dominante.

Estas condiciones se cumplen si tomamos a f como

$$f = \frac{C_p(T) - C_{pv}}{C_{pl} - C_{pv}}$$

ec. 2.27

Así con las hipótesis anteriores queda definido nuestro modelo por medio de la ec. 2.25, que deberá describir las funciones de relajación para polímeros amorfos adecuadamente, tal como veremos en el siguiente capítulo.

3. CAPITULO 3.- Análisis del modelo.

Los diversos tipos de relajación en materiales complejos, entre ellos los polímeros, son el resultado de la contribución de varios procesos que ocurren simultáneamente y dichos procesos están relacionados entre sí de una manera complicada. Las funciones de relajación de esta clase de materiales difieren generalmente de la función exponencial o tipo Debye (ec. 1.3), la cual describe generalmente solo aquellos fenómenos relativamente simples, no acoplados y donde no hay de por medio una dinámica molecular cooperativa. En los intentos que se han hecho hasta ahora para describir estos procesos de relajación se han propuesto diversas funciones de distribución de tiempos de relajación. Estas funciones son muy importantes ya que contienen información física del problema puesto que determinan ciertas formas en el fenómeno de la relajación del sistema en particular. Así para un sistema complejo la $\rho(\tau)$ determina la función de relajación pudiendo ser esta totalmente diferente de una función exponencial. Es de notarse que por la ec. 2.9 y la ec. 2.11 podemos pasar de una distribución de tiempos a una de pesos moleculares o centros de excitación.

En este capítulo se presentaran algunas funciones de distribución de centros de excitación para polímeros lineales amorfos. Estas funciones se utilizarán posteriormente para obtener las correspondientes funciones de relajación. También se presenta el comportamiento del modelo en general al modificar algunos de sus parámetros, utilizando para ello una de estas funciones.

Para probar el modelo se utilizarán tres funciones de distribución de centros de excitación que se han utilizado para materiales amorfos; las funciones que utilizaremos son: función de distribución gaussiana, la función de Schulz de 3 variables y la más probable.

3.1 -. Función de distribución gaussiana.

Una distribución usada comúnmente para describir los centros de excitación en polímeros lineales es la función gaussiana que esta dada por

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{\left(\frac{-(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right)}$$

ec. 3.1

donde \bar{x} es promedio de los pesos moleculares y σ es la desviación estándar.

El comportamiento de esta función de distribución es mostrado en las siguientes gráficas.

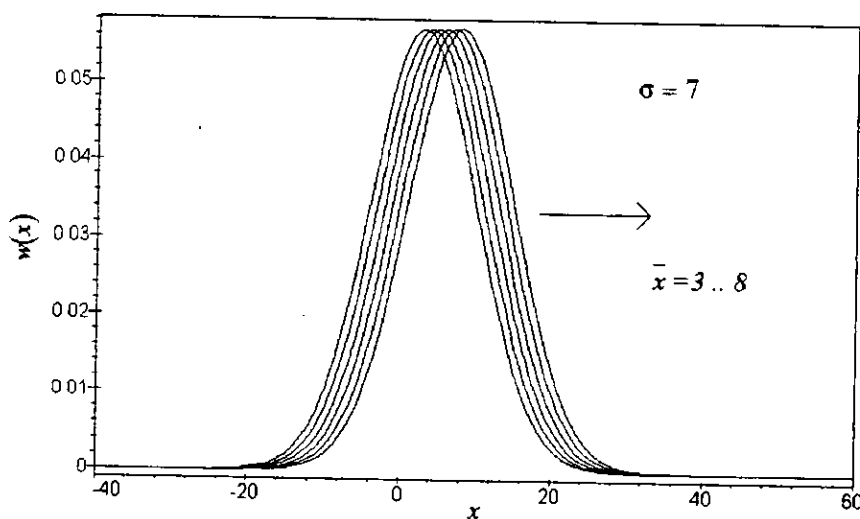


Ilustración 9

Gráfica mostrando el comportamiento de la función de distribución al variar el parámetro \bar{x} manteniendo σ constante.

Por tratarse del promedio de la distribución es obvio que al incrementar \bar{x} manteniendo constante σ el efecto sea trasladar la curva hacia la derecha.

Si ahora aumentamos el valor de σ manteniendo constante el valor de \bar{x} , el comportamiento es el siguiente

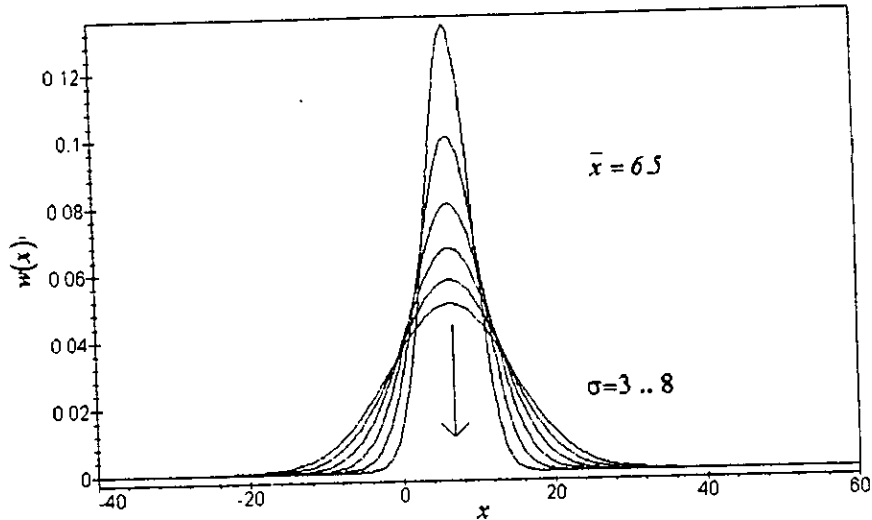


Ilustración 10

Gráfica mostrando el comportamiento de la función de distribución al variar el parámetro σ manteniendo \bar{x} constante.

En esta gráfica se observa que el resultado de incrementar el valor de la desviación estándar es el de ensanchar la curva de distribución, al mismo tiempo que decrece la altura de la curva para mantener el área constante.

Finalmente si variamos ambos parámetros el resultado obtenido es una función de distribución que se traslada hacia la derecha ensanchándose y disminuyendo de altura.

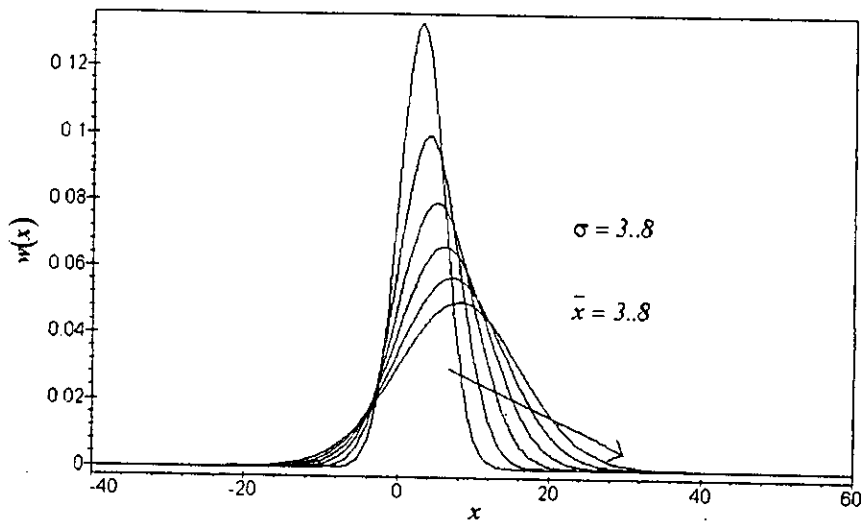


Ilustración 11

Gráfica mostrando el comportamiento de la función de distribución al variar los parámetros σ y \bar{x} .

3.2 -. Función de distribución de Schulz de 3 variables.

Otra función de distribución utilizada para centros de excitación en polímeros lineales es la función de distribución de Schulz de tres variables dada por

$$w(x) = x^m e^{-ax^s}$$

ec. 3.2

donde m , s y a son parámetros de ajuste.

Si variamos el primer parámetro m manteniendo constantes los otros 2 se obtiene la siguiente gráfica.

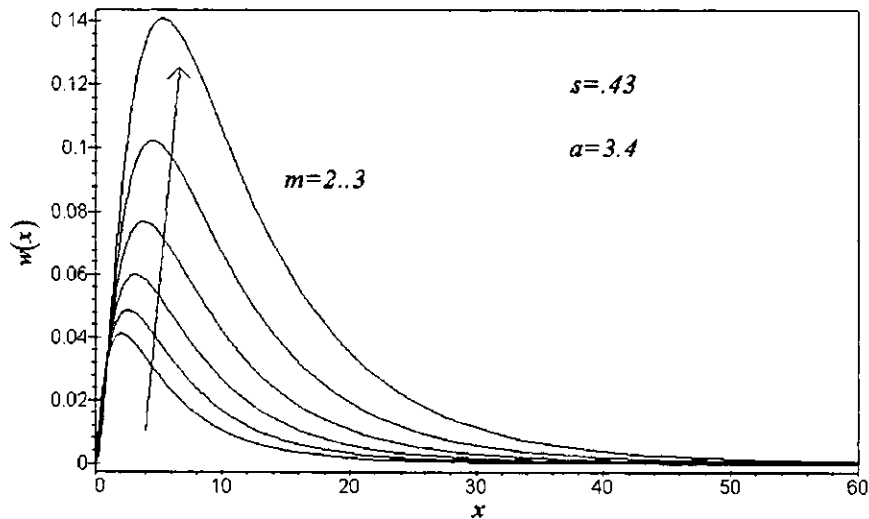


Ilustración 12

Gráfica mostrando el comportamiento de la función de Schulz de 3 parámetros al variar m , manteniendo constantes los parámetros s y a .

Si ahora el parámetro que variamos es s la gráfica es la siguiente:

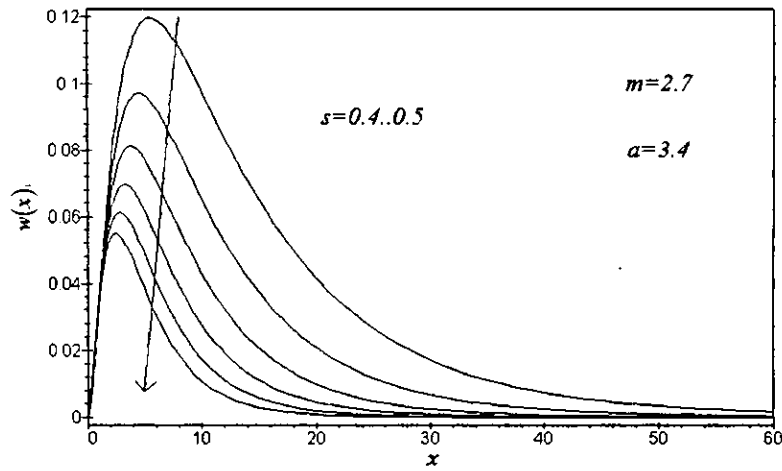


Ilustración 13

Gráfica mostrando el comportamiento de la función de Schulz de 3 parámetros al variar s , manteniendo constantes los parámetros m y a .

El comportamiento de esta función es muy parecido al de variar m , sin embargo la función decrece en vez de aumentar. Si ahora variamos a entonces obtenemos.

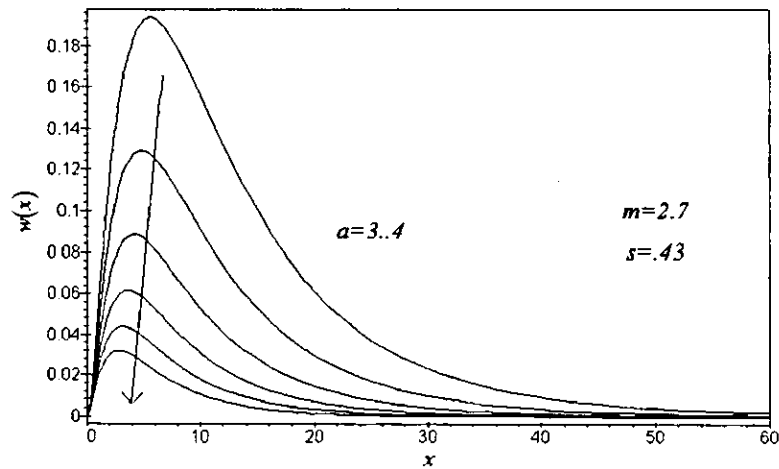


Ilustración 14

Gráfica mostrando el comportamiento de la función de Schulz de 3 parámetros al variar a , manteniendo constantes los parámetros m y s .

Aún cuando la variación de cualquiera de los tres parámetros produce efectos similares, es posible obtener comportamientos diferentes en las funciones de distribución si hay una variación simultánea de los parámetros como lo muestran las siguientes gráficas.

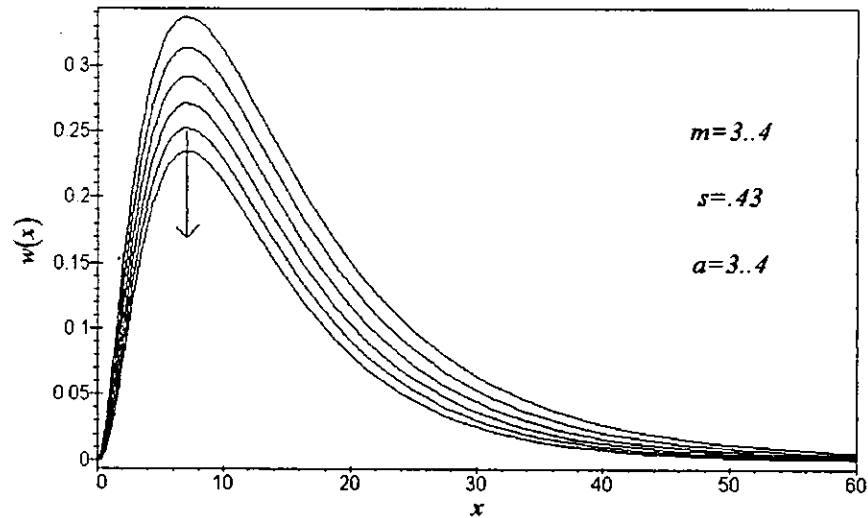


Ilustración 15

Gráfica mostrando el comportamiento de la función de Schulz de 3 parámetros al variar m y a manteniendo constante el parámetro s .

En esta gráfica vemos que la altura de la distribución así como su ensanchamiento decrece al variar los parámetros m y a sin haber una traslación aparente.

Un comportamiento más evidente se obtiene al variar los parámetros s y a manteniendo m constante.

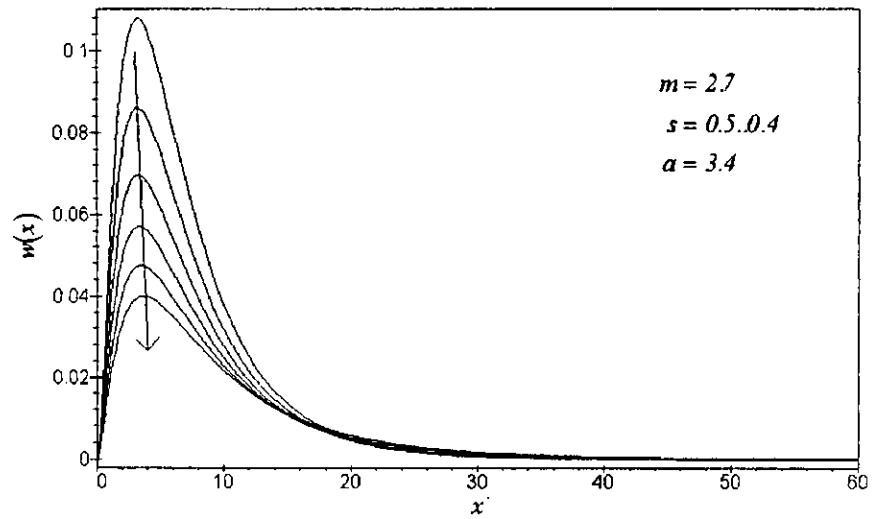


Ilustración 16

Gráfica mostrando el comportamiento de la función de Schulz de 3 parámetros al variar s y α manteniendo constante el parámetro m .

En esta gráfica podemos ver mejor la forma de una posible función de distribución de los pesos moleculares para un polímero lineal.

3.3 -. Función de distribución más probable.

A partir de un trabajo anterior^{vi} se propuso la distribución más probable para tomar en cuenta la polidispersidad del material. En este trabajo se encontró que para obtener la función de distribución de centros de excitación es necesario conocer la probabilidad de que a un monómero cualquiera se le una otro monómero en uno de sus extremos durante el proceso de polimerización; esta probabilidad se denota por p . Así se llega a que la función de distribución de centros de excitación conocida como función más probable viene dada por

$$w(x) = x(1-p)^2 p^{(x-1)}$$

ec. 3.3

esta función de distribución depende de un solo parámetro p .

En la siguiente figura se muestran diversas curvas de $w(x)$ contra x para distintos valores de p .

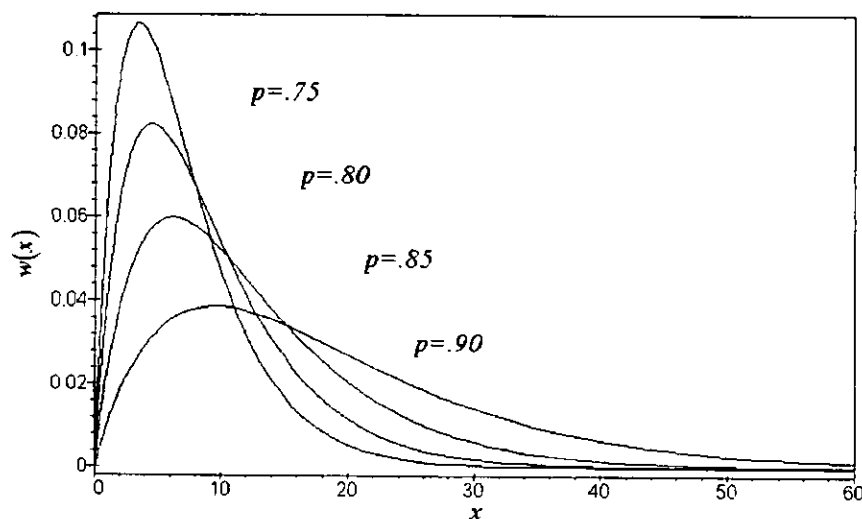


Ilustración 17

Funciones de distribución de pesos moleculares para distintos valores de p .

3.4 -. Media y desviación estándar.

Para utilizar las funciones de distribución es necesario que estén normalizadas, es decir que el área sobre la curva debe ser uno. Si no están normalizadas estas funciones de distribución deberán de dividirse entre el área total bajo la curva

$$\int_I^{\infty} w(x) dx$$

ec. 3.4

Si suponemos que contamos con una función de distribución normalizada entonces en general podemos obtener la media de este espectro, por medio de la siguiente expresión

$$\bar{x} = \int_I^{\infty} x w(x) dx$$

ec. 3.5

La expresión para la desviación estándar entonces vendrá dada por

$$\sigma^2 = \int_I^{\infty} (x - \bar{x})^2 w(x) dx$$

ec. 3.6

Y finalmente podemos ver que la fracción de centros de excitación cuyo número se encuentre entre x_1 y x_2 será

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

ec. 3.7

En caso de que no esten normalizadas las funciones entonces se divide entre la ec. 3.4.

Para obtener el peso molecular promedio tenemos que

$$\bar{M} = \int_{-\infty}^{\infty} M w'(M) dM$$

De la ec. 2.10 y la ec. 2.11

$$w'(M) dM = w(x) dx$$

y como $x = M/M_e$ donde M_e se supone constante, se tiene

$$\bar{M} = \int_{-\infty}^{\infty} M w(x) dx = M_e \int_1^{\infty} x w(x) dx$$

ec. 3.8

Estas expresiones serán necesarias más adelante para calcular el peso molecular promedio obtenido de los ajustes al utilizar las distintas funciones de distribución y compararlos con el peso molecular promedio experimental obtenido de la literatura para el poliestireno atáctico.

3.5 -. Gráficas del modelo.

Una vez que hemos visto algunas funciones de distribución de centros de excitación, se muestran ahora las formas posibles para las funciones de relajación de acuerdo a la ec. 2.25.

Las siguientes gráficas de relajación son obtenidas usando la función de distribución más probable dada por la ec. 3.3.

La primera gráfica que se muestra da el comportamiento en la función de relajación dependiente del tiempo contra $\log(t)$, al variar el tiempo de decaimiento τ_β , manteniendo τ_α , p , l y f constantes.

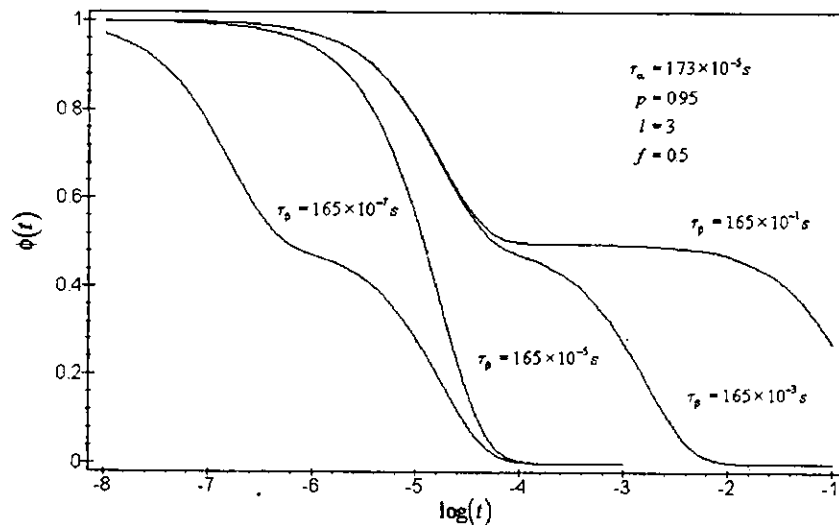


Ilustración 18

Comportamiento de la función de relajación dada por la ec. 2.25 al variar τ_β .

En esta gráfica la contribución de participación de relajación alfa y beta (capítulo 2) esta equilibrado ($f = 0.5$) por lo que estas pueden representar posibles gráficas en la región de la temperatura de la transición vítrea. Como puede observarse en esta gráfica las formas posibles que se pueden obtener al variar un solo parámetro son muchas.

Otra forma común de graficar la función de relajación es la de $\log(-\ln(\phi(t)))$ contra $\log(t)$, que se muestra a continuación utilizando los mismos valores que en la gráfica anterior.

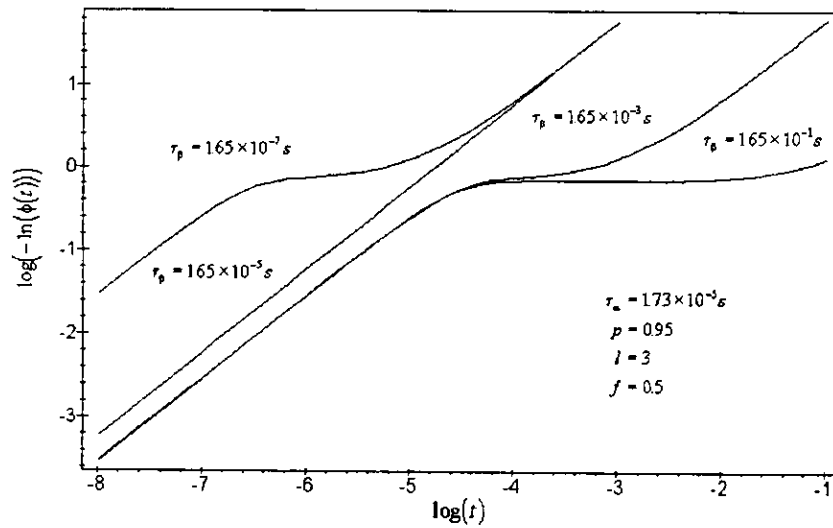


Ilustración 19

Comportamiento de la función de relajación dada por la ec. 2.25 al variar τ_β .

En la segunda gráfica se muestra el efecto que produce el parámetro f , manteniendo los demás parámetros constantes

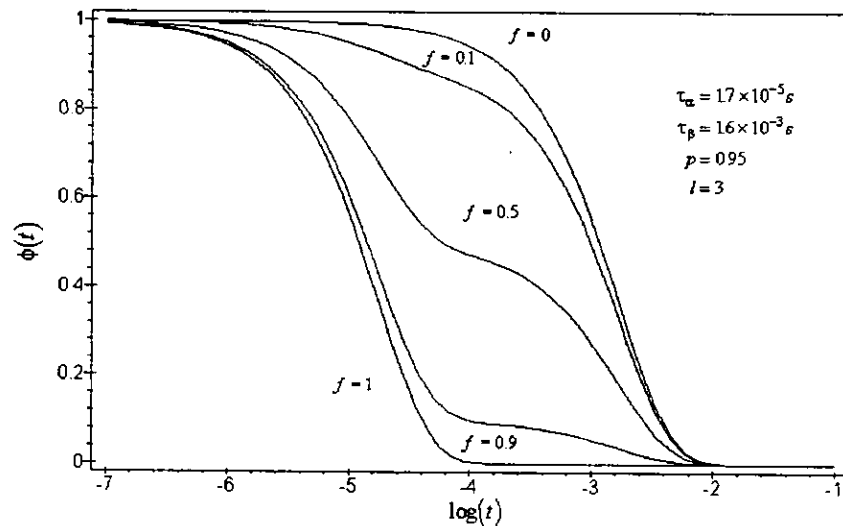


Ilustración 20

Comportamiento de la función de relajación dada por la ec. 2.25 al variar f .

El porcentaje de participación de la relajación alfa o beta esta dado por el valor de f , por lo que si tenemos un valor de $f=1$ solo cuenta la alfa y si $f=0$ solo cuenta la beta.

Para observar mejor el comportamiento de las funciones de relajación y ver la utilidad de graficar con logaritmos a continuación se muestra la gráfica de $\log(-\ln(\phi(t)))$ contra $\log(t)$ usando los mismos parámetros anteriores

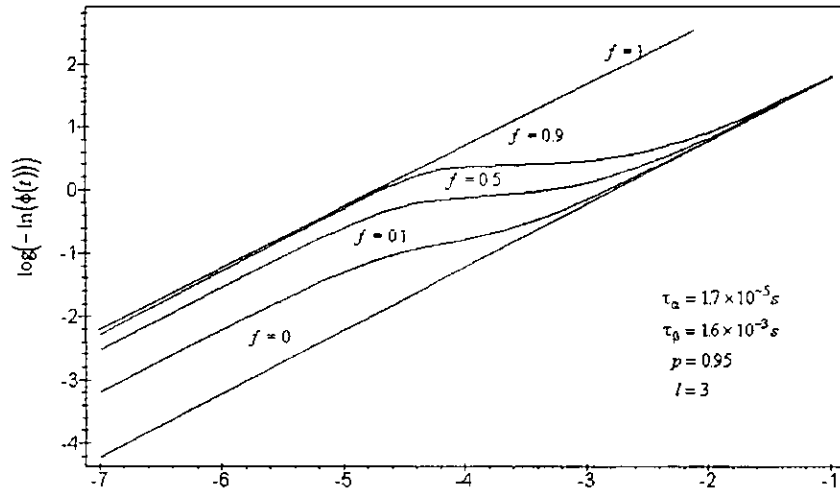


Ilustración 21

Comportamiento de la función de relajación al variar el parámetro f .

En la Ilustración 21 se muestra como la f al cambiar de 0 a 1 reproduce un cambio de la fase α a la β . Dado que $f = f(T)$ la transición no ocurre a una T fija, como son las transiciones de fase de primer orden, sino en una forma gradual, quedando sin clarificar a que tipo de transición corresponde.

En efecto, en este tipo de gráficas se puede apreciar que la función de relajación que solo cuenta con la relajación alfa aparece como una recta ($f = 1$), en cambio la función de relajación que solo cuenta con la de tipo beta se observará como una recta a 45° ($f = 0$).

En este capítulo se han mostrado las diversas funciones de distribución de pesos moleculares así como algunas gráficas de la función de relajación al variar algunos parámetros. En el siguiente capítulo compararemos los resultados de el modelo con datos experimentales, usando las funciones de distribución ya utilizadas.

4. CAPITULO 4.- Obtención de parámetros del modelo y comparación con datos experimentales.

En este capítulo se harán los ajustes a las funciones de relajación de polímeros lineales con el modelo propuesto en el capítulo 2. Dicho modelo ha quedado expresado esencialmente por las ecuaciones 2.22, 2.23 y 2.25. La fuente de los datos experimentales que se usaran para hacer los ajustes corresponde al artículo de H. Lee *et al.*^{xxi} para el poliestireno atáctico.

Ahora bien para obtener las funciones de relajación de acuerdo a las ecuaciones 2.22, 2.23 y 2.25 es necesario contar con el tiempo de relajación promedio alfa, el tiempo de relajación promedio beta, una función de distribución de centros de excitación, el parámetro de interacción l y el comportamiento de C_p .

Para obtener la función de relajación alfa ϕ_α es necesario contar con el tiempo de decaimiento alfa τ_α (ver ec. 2.17). A su vez, para obtener este tiempo de decaimiento τ_α se requiere conocer el tiempo promedio de relajación alfa $\langle \tau_\alpha \rangle$ que es una función tipo Vogel-Fulcher (ver ec. 2.18); esta función Vogel-Fulcher será el resultado de un ajuste a datos correspondientes a los tiempos promedios de la relajación alfa del artículo de H. Lee *et al.*

Se requiere conocer el tiempo de decaimiento promedio beta τ_β (ver ec. 2.24) para obtener la función de relajación beta ϕ_β dada por la ec. 2.23. A semejanza de los tiempos promedios de la relajación alfa, los tiempos beta que utilizaremos para el ajuste son tomados del artículo de H. Lee *et al.*

Para obtener el comportamiento de f (ver ec. 2.25) se han tomado en cuenta los datos del artículo de H. Lee *et al.*, que corresponden al porcentaje de participación de la relajación alfa. La identificación del comportamiento del parámetro f con la variación de la C_p en el proceso de la relajación, se discutirá en el punto 4.3.

Una vez obtenidos los ajustes de los tiempos promedios alfa y beta, los valores de f , el valor de l para polimeros lineales y una función de distribución de centros de excitación se puede proseguir a ajustar los resultados experimentales de la función de relajación.

En este trabajo se realizaron tres ajustes utilizando las tres funciones de distribución presentadas en el capítulo anterior, obteniendo para cada ajuste el valor de la varianza r^2 para comprobar que tan bien se ajustan a los datos así como otros resultados importantes en la comprobación del modelo. Los cálculos de ajuste para los tiempos promedios alfa y beta fueron realizados con el programa de cómputo Table Curve versión 1.0 y todos los demás resultados son productos de programas realizados con el paquete Maple V versión 3.0.

4.1 -. Ajuste para el tiempo de relajación alfa.

El modelo de acuerdo a la ec. 2.25 consta de dos contribuciones, una debida a la relajación alfa y la otra a la beta.

La relajación alfa esta expresada por la ec. 2.22 y como podemos observar, para su obtención es necesario contar con dos términos: el primero es una función de distribución de centros de excitación y el segundo es el tiempo de relajación alfa. El tiempo de relajación alfa, ec. 2.20, es igual al tiempo promedio alfa multiplicado por el factor $x'/\langle x' \rangle$: Entonces si conocemos el promedio del tiempo alfa y l conocemos el tiempo de decaimiento alfa y por lo tanto podemos obtener la función de relajación alfa.

En este punto procedemos a calcular el ajuste de los datos del tiempo promedio alfa correspondientes al artículo de H. Lee *et al.* a una función de tipo Vogel-Fulcher ec. 2.18. El ajuste de la ecuación tipo Vogel-Fulcher a los datos experimentales proporciona los siguientes valores.

$$\langle \tau_{\alpha}(T, M) \rangle = A e^{\left(\frac{B T_0}{T - T_0} \right)}$$
$$A = 8.6831549^{-10} s$$
$$B = 3.0406808$$
$$T_0 = 329.14561 K$$

Con estos parámetros podemos graficar el logaritmo del tiempo promedio alfa con los datos experimentales vs. temperatura. Esta gráfica es mostrada a continuación.

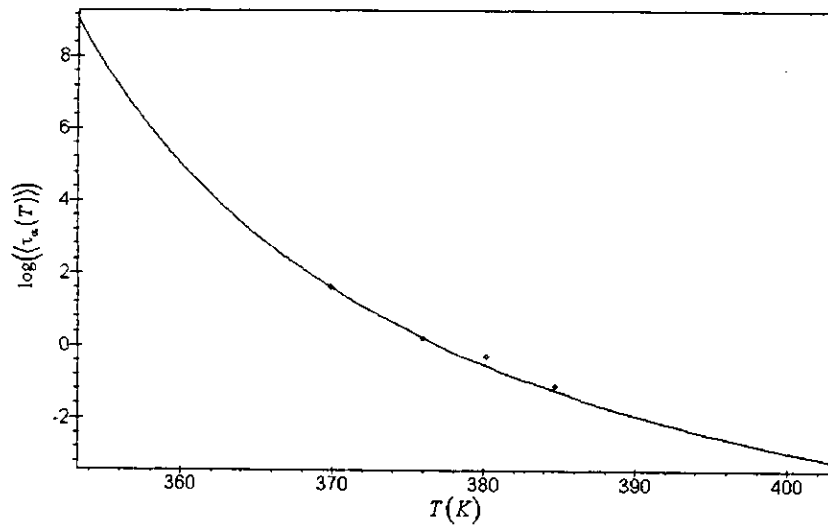


Ilustración 22

Gráfica del logaritmo del tiempo promedio de la relajación alfa en línea continua junto con los datos experimentales en puntos contra la temperatura en grados kelvin.

Del ajuste se obtiene el valor de la varianza que resulta ser $r^2 = 0.9999583058$. Este parámetro nos indica que tan parecida es la función a los datos que se quieren comparar dando un valor de 1 a un ajuste perfecto y un valor tendiente a cero para un ajuste que se separe cada vez más de los datos experimentales, por lo que concluimos que la función se ajusta bien a los datos.

Otra forma común de graficar los datos es la de $\log(\tau_\alpha(T))$ vs. $1000/T$, así, con los parámetros obtenidos tenemos la siguiente gráfica.

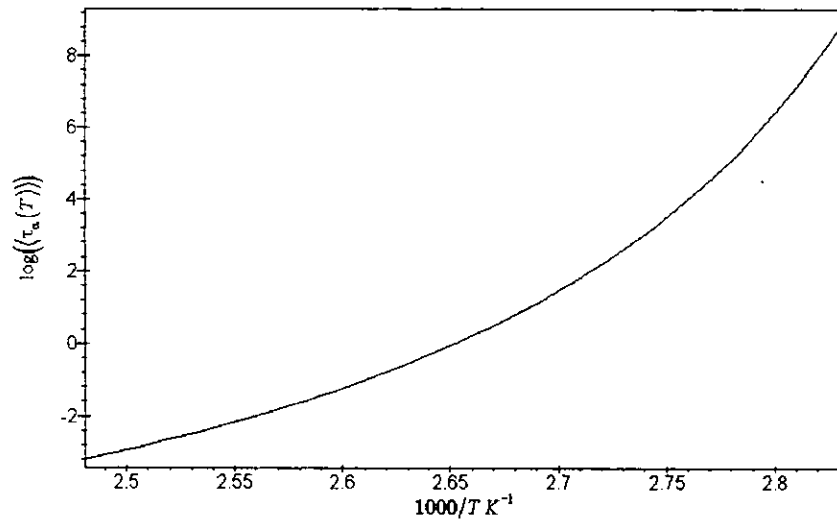


Ilustración 23

Gráfica del logaritmo del promedio del tiempo de la relajación alfa contra $1000/T$ en grados kelvin⁻¹.

Los datos experimentales de H. Lee *et al.* varían de 66° C (339.15 K) a 130° C (403.15 K).

4.2 -. Ajuste para el tiempo de relajación beta.

La relajación beta es expresada por la ec. 2.23 y para su obtención se necesita el tiempo promedio de la relajación beta. Los tiempos promedios de relajación beta obtenidos a diferentes temperaturas deben ajustar a una ecuación de tipo Arrhenius, ec. 2.24, por lo que debe hacerse un ajuste a datos experimentales de estos tiempos. Los datos de los tiempos promedios utilizados para hacer este ajuste se encuentran en el artículo de H. Lee *et al.*

Al hacer el ajuste sobre los datos experimentales se obtienen los siguientes valores:

$$\begin{aligned}\langle \tau_{\beta}(T) \rangle &= \tau_0 e^{\left(\frac{A}{T}\right)} \\ \tau_0 &= 3.1045996^{-10} s \\ A &= 7973.6144 K\end{aligned}$$

Con estos parámetros obtenemos que $r^2 = .9930188931$.

La gráfica del logaritmo del tiempo promedio contra temperatura junto con los datos del artículo es:

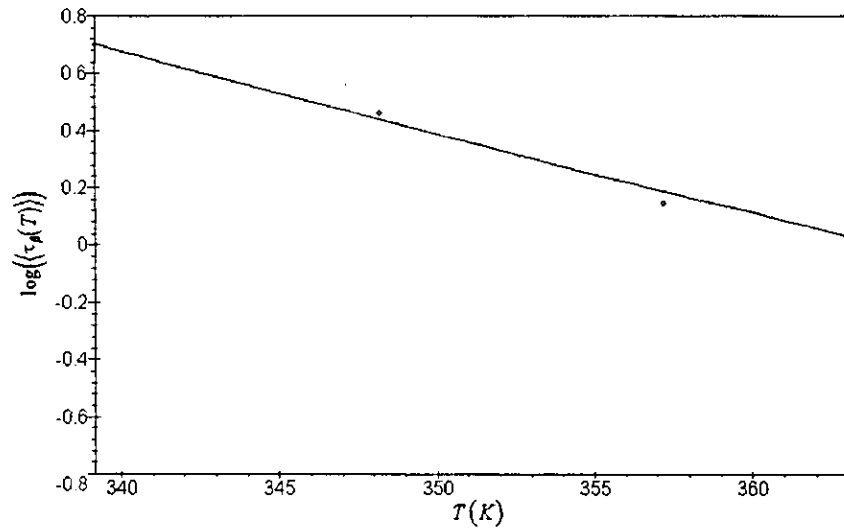
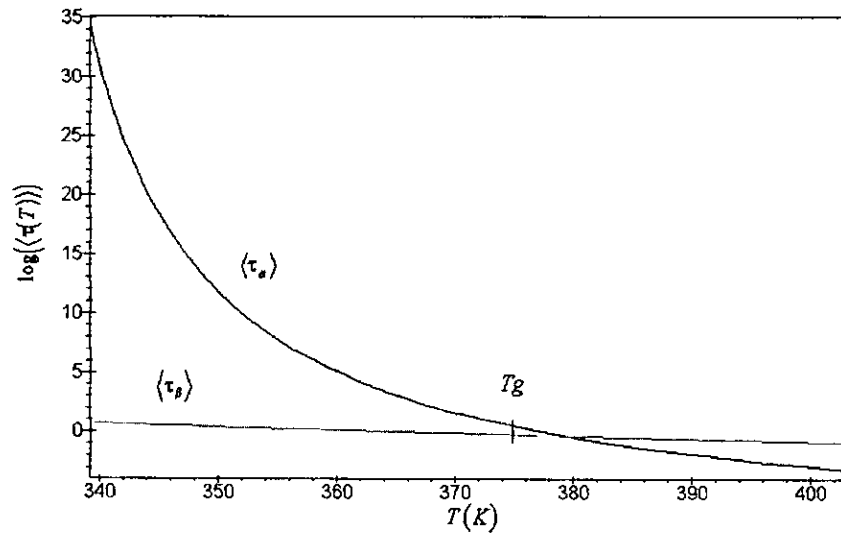


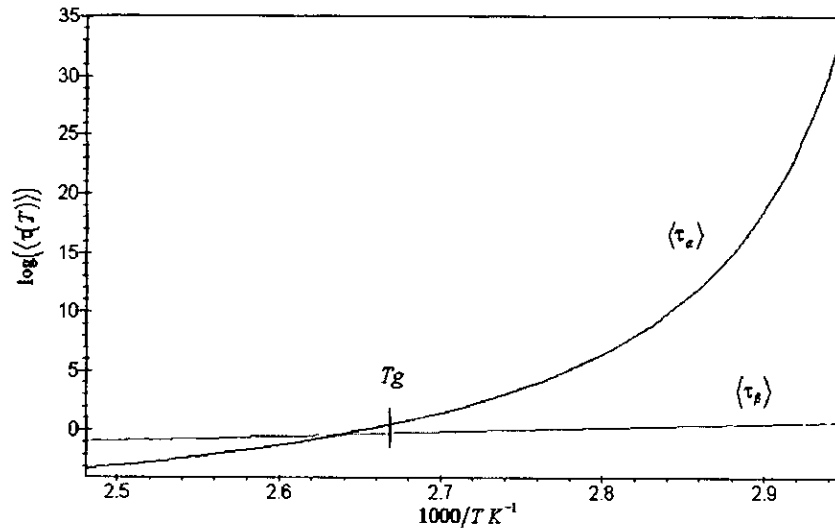
Ilustración 24

Gráfica del logaritmo del promedio del tiempo de la relajación beta en línea continua junto con los datos experimentales en puntos contra la temperatura en grados kelvin.

Obtenidas las funciones de los tiempos de relajación alfa y beta podemos graficar juntos los logaritmos de los tiempos promedios contra temperatura y contra $1000/T$, incluyendo el valor de T_g , que para el poliestireno atáctico es aproximadamente de 100°C , estas gráficas son:



Gráfica de los logaritmos de los tiempos promedios de relajación alfa y beta contra la temperatura en kelvins, mostrando el valor de T_g .



Gráfica de los logaritmos de los promedios de los tiempos de relajación alfa y beta contra la $1000/T$ en kelvins⁻¹ incluyendo el valor de T_g .

Para el fenómeno de la relajación polimérica como propone el modelo, el tiempo de relajación beta será el predominante abajo y cerca de T_g y el de la alfa alrededor y arriba de T_g , así que el tiempo promedio que se obtuviera del modelo vendrá a bajas temperaturas ajustándose al tiempo beta, hará una transición cerca de T_g y deberá continuar ajustando más o menos al tiempo alfa a mayores temperaturas.

Se observa en las gráficas anteriores que en la región de la transición vítrea (alrededor de T_g) es precisamente donde se cruzan las gráficas de los tiempos promedios alfa y beta.

Además de las gráficas de los logaritmos de los tiempos contra $1000/T$ otra forma de graficar los datos son los promedios de la frecuencias de relajación $\langle f_c \rangle$. Ya que $\langle f_c \rangle = 1/2\pi\langle \tau \rangle$ podemos obtener las gráficas de los tiempos alfa y beta utilizando los valores obtenidos para sus parámetros en sus respectivos ajustes. Obteniendo las siguientes gráficas.

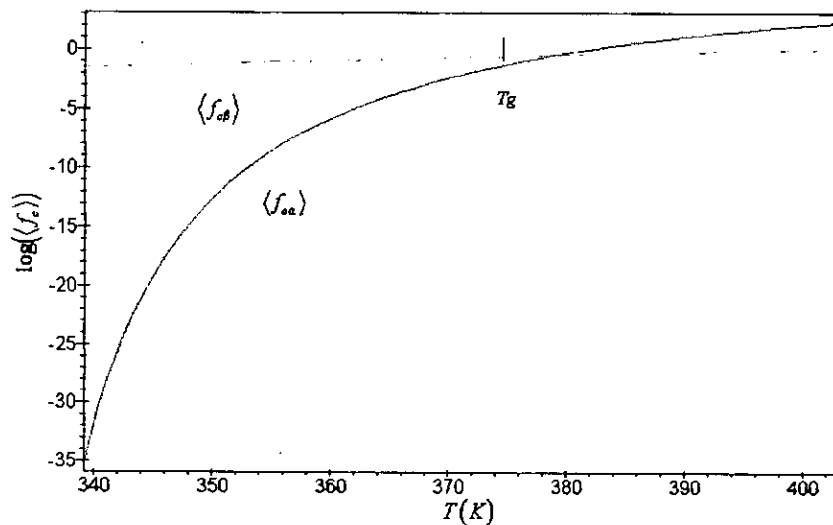


Ilustración 25

Gráfica del logaritmo de las frecuencias promedio alfa y beta contra la temperatura en kelvins.

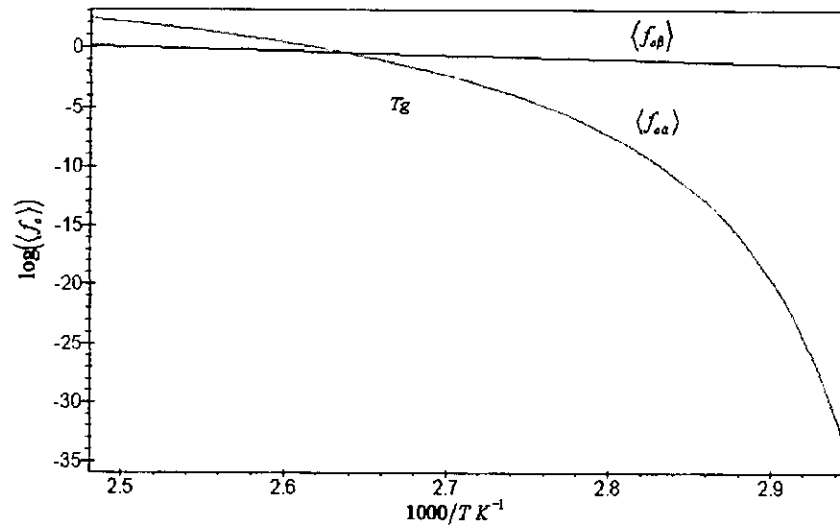


Ilustración 26

Gráfica del logaritmo de las frecuencias promedio de los decaimientos alfa y beta contra el inverso de las temperaturas en kelvin's⁻¹.

4.3 - Ajuste para la función f .

El modelo de acuerdo a la ec. 2.25 consta de dos contribuciones, una debida a la relajación alfa y la otra a la beta y la función encargada de dar el porcentaje de contribución de cada una de ellas es la función f .

A continuación vamos a obtener los datos correspondientes a la función f . En el artículo de H. Lee *et al.*, ellos proponen que la función de relajación es una superposición de dos funciones del tipo KWW, que tiene la forma

$$\phi(t) = \alpha_1 \exp\left(-\left(t/\tau_1\right)^{\beta_1}\right) + \alpha_2 \exp\left(-\left(t/\tau_2\right)^{\beta_2}\right)$$

ec. 4.1

donde el primer término da la relajación alfa y el segundo la beta y los parámetros α_1 y α_2 son los porcentajes de participación correspondientes a cada decaimiento. De acuerdo a nuestro modelo, dicho porcentaje de participación viene establecido por la fracción de cambio de la propiedad térmica de C_p y este cambio esta dado formalmente por la función $f(T)$.

Nosotros interpretamos este porcentaje como la razón correspondiente en términos de C_p por lo que se asigna que $f = \alpha_1$ y $(1 - f) = \alpha_2$. La forma obtenida para el porcentaje de participación alfa debe ser la misma que la razón del cambio de C_p para ese material. Una discusión de C_p para la obtención de resultados posteriores se deja para el capítulo siguiente.

Para calcular las funciones de relajación se utilizaron los datos correspondientes al artículo de H. Lee *et al.* y para el cálculo del tiempo promedio global, que es un resultado del modelo, se utilizó una función (continua) que ajustara a los datos del porcentaje de participación de la relajación alfa.

Así de acuerdo con los datos experimentales de H. Lee *et al.* los valores para f son:

Tabla -4-1

Tabla con los valores de la función f .

Temperatura (grados centígrados)	Valor de f
66	0
75	0
84	0
96.7	0.95
102.8	0.925
107	0.85
111.5	0.877
130	1

y la expresión que se encontró para la función de ajuste f a estos datos resulto ser:

$$f = \begin{cases} 0 & \text{para } T \leq 84 \\ \left(a_1 + c_1 \ln(T) + e_1 (\ln(T))^2 \right) / \left(1 + b_1 \ln(T) + d_1 (\ln(T))^2 + f_1 (\ln(T))^3 \right) & \text{para } T > 84 \end{cases}$$

$$\text{con } a_1 = 0.02427$$

$$b_1 = -0.63677$$

$$c_1 = -0.01109$$

$$d_1 = 0.13495$$

$$e_1 = 0.00126$$

$$f_1 = -0.00951$$

Haciendo una comparación de esta función propuesta contra los datos de f de la tabla 4-1 se encuentra que $r^2 = .9988562513$, confirmándonos su buen ajuste.

La gráfica de la función de ajuste f junto con los puntos del artículo es la siguiente:

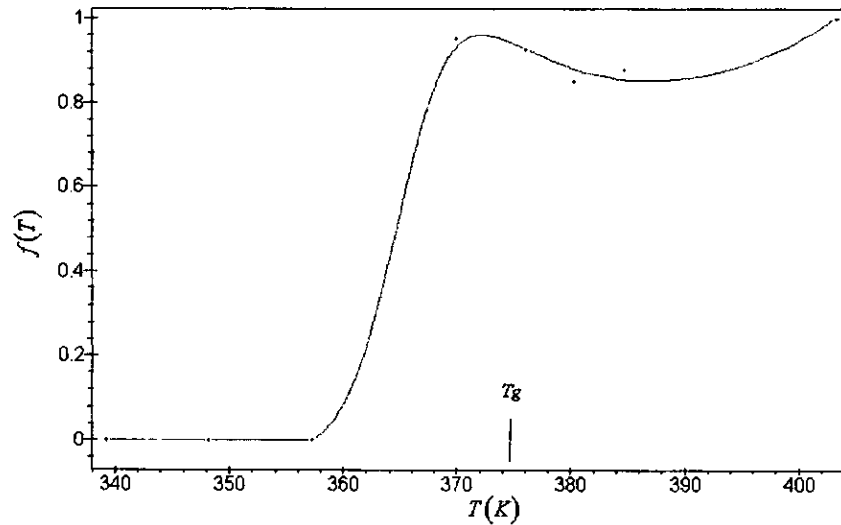


Ilustración 27

Gráfica de la función f , los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea continúa al mejor ajuste.

Con los resultados obtenidos anteriormente, el valor de l y proponiendo una función de distribución de los centros de excitación del capítulo 3, estamos en condiciones de poder hacer los cálculos correspondientes de las funciones de relajación. Los resultados de los ajustes a las funciones de decaimiento serán reportados en los siguientes puntos de este capítulo.

4.4 -. Ajustes para $\phi(t)$ con la función de distribución de Schulz de 3 variables.

Como se mencionó al principio del capítulo, una vez obtenidos los valores promedio de los tiempos de relajación alfa y beta así como los de la función f , podemos proseguir a calcular las funciones de relajación utilizando las funciones de distribución de centros de excitación presentadas en el capítulo anterior.

El primer ajuste lo realizaremos con la función de distribución de Schulz de tres variables, esta distribución esta dada por la ec. 3.2.

Los valores de los parámetros que se obtuvieron al hacer el ajuste a los datos experimentales de H. Lee *et al.*, a las temperaturas $T = 66, 75, 84, 96.7, 102.8, 107, 111.3$ y 130 grados centígrados teniendo en cuenta que el valor de l es 3.4 son:

$$w(x) = x^m e^{-ax^s}$$
$$m = 2.7445319$$
$$s = .43175036$$
$$a = 3.441262$$

Los valores de la media y desviación estándar de la función de distribución de los centros de excitación respectivamente son: $\bar{x} = 10.02937$ y $\sigma'^2 = 70.03857$.

Si utilizamos estos valores a la función de distribución se obtiene de acuerdo a la ec. 3.8 que $\bar{M} = 10.02937381 M_e$.

Las gráficas obtenidas del modelo para la función de relajación así como los datos experimentales de H. Lee *et al.* son mostradas a continuación

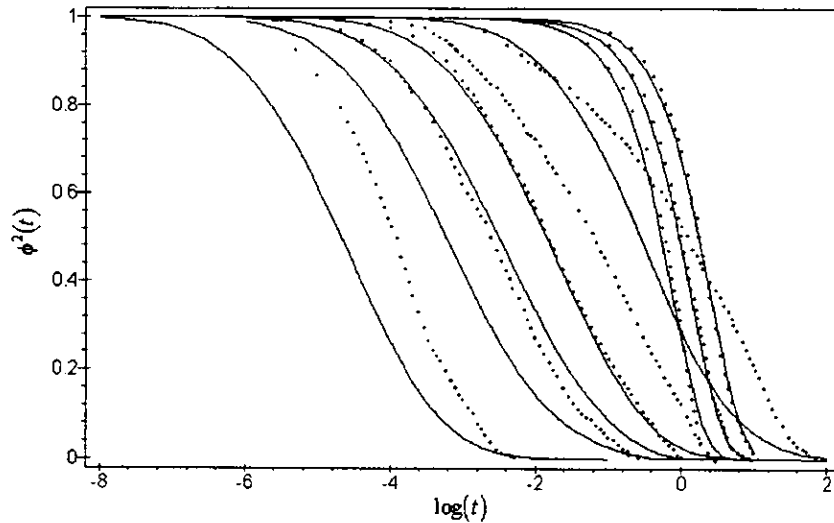


Ilustración 28

Gráfica de $\phi^2(t)$ vs $\log(t)$ usando la función de distribución de Schulz de 3 variables. Los puntos representan los valores experimentales y la línea continua los valores obtenidos con el modelo. De izquierda a derecha las gráficas corresponden a las temperaturas $T = 66, 75, 84, 96.7, 102.8, 107, 111.5$ y 130 °C.

Como se puede apreciar en esta gráfica, a tiempos cortos, las cadenas poliméricas tienen poco movimiento, después una gran mayoría de polímeros comienza a relajarse con lo que el material sufre grandes cambios al pasar por los tiempos característicos. Este comportamiento viene asociado precisamente por la función de distribución: los tiempos cortos están asociados con las cadenas cortas del polímero que son las que se relajan más rápido, la gran mayoría se relaja después y solo las más grandes, que son pocas, se mueven lentamente a tiempos relativamente grandes.

Para este ajuste se obtienen los siguientes parámetros:

Tabla 4-2

Tabla con los valores de la desviación estándar σ^2 , coeficiente correlación r y varianza r^2 de los valores del modelo contra los datos experimentales de H. Lee et al. usando la distribución de Schulz de 3 variables

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	σ^2	r	r^2
66	339.15	1.49E-02	0.999004631	0.998010253
75	348.15	2.07E-02	0.997190692	0.994389276
84	357.15	3.38E-02	0.992495817	0.985047946
96.7	369.85	0.146171556	0.880211129	0.774771632
102.8	375.95	0.147340474	0.890986222	0.793856448
107	380.15	0.174585209	0.825910741	0.682128552
111.5	384.65	0.146889767	0.885179847	0.783543361
130	403.15	0.198906632	0.709095207	0.502816012
promedios		0.110409271	0.897509286	0.814320435

Otra forma para graficar ϕ usada regularmente es la del $\log(-\ln(\phi(t)))$ vs. $\log(t)$ que a continuación se muestra

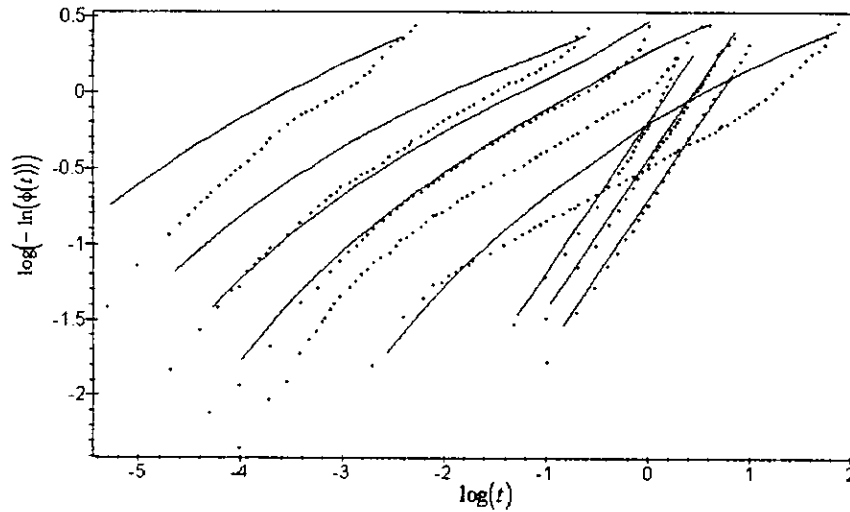


Ilustración 29

Gráfica de $\log(-\ln(\phi(t)))$ vs $\log(t)$ usando la función de distribución de Schulz de 3 variables. Los puntos son los valores experimentales y la líneas los valores obtenidos con el modelo. De izquierda a derecha las gráficas corresponden a las temperaturas $T = 66, 75, 84, 96.7, 102.8, 107, 111.5$ y 130 °C.

Las gráficas anteriores son utilizadas comúnmente para reportar los resultados experimentales de la función de relajación ya que las relajaciones alfa y beta en esta forma se presentan como rectas. En general, para el fenómeno de la relajación se ve claramente que las gráficas de la parte derecha corresponden a la relajación beta y las de la izquierda a las de la alfa que se pueden ajustar a dos rectas del tipo Kolhraush-Williams-Watts (KWW) dada por la ec. 1.2: una con cierta pendiente β_1 por la derecha y otra recta con otra pendiente β_2 por la izquierda, esta forma de ajustar ha sido usada entre otros por H. Lee *et al.*

Otro resultado importante obtenido del modelo es el tiempo de relajación promedio para el fenómeno global. El logaritmo de este promedio viene dado por la siguiente ecuación

$$\langle \ln \tau \rangle = f(T) \int_0^{\infty} \ln(\tau_{\alpha}(T, M)) w'(M) dM + (1 - f(T)) \ln(\tau_{\beta}(T))$$

que con la ayuda de la ec. 2.19 se obtiene

$$\langle \ln \tau \rangle = f(T) \int_0^{\infty} \ln \left(\langle \tau_{\alpha}(T) \rangle \frac{M^l}{\langle M^l \rangle} \right) w'(M) dM + (1 - f(T)) \ln(\tau_{\beta}(T))$$

ec. 4.2

ya que el tiempo de la relajación beta $\tau_{\beta}(T)$ no depende de M y $\langle \tau_{\beta}(T) \rangle = \tau_{\beta}(T)$.

Como hemos dicho los valores de f utilizados para calcular las funciones de relajación son los datos del artículo de H. Lee *et al.* Para poder graficar los promedios del tiempo es necesario hacer el cálculo de f para distintas temperaturas por lo que se ha utilizado la función de ajuste de estos valores. Obtenidos los tiempos de relajación por medio de la ec. 4.2 podemos graficar las frecuencias promedio junto a las frecuencias promedio de los tiempos alfa y beta en el rango de 66° a 130° C para ver su comportamiento en la transición vítrea.

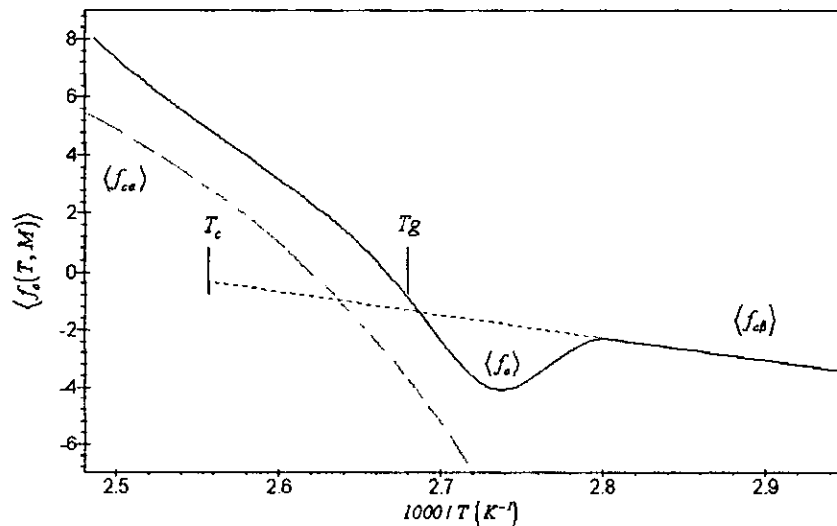


Ilustración 30

Gráfica de la frecuencia promedio obtenida del modelo, la alfa y la beta utilizando la función de distribución de Schulz de 3 variables, T_g y $T_c = 118^\circ C$.

Como se aprecia en la gráfica la frecuencia promedio en la zona de bajas temperaturas es igual a la de la relajación beta, ocurre un cambio en la región de la transición vítrea y finalmente en la región de las temperaturas altas, esta se asemeja al tiempo de relajación alfa. La T_c es una temperatura en la que se supone ocurren cambios tanto en la relajación alfa como en la beta, de ella hablaremos en el capítulo siguiente.

4.5 -. Ajustes para $\phi(t)$ con la función de distribución más probable.

A continuación se dan los valores del mejor ajuste a los datos experimentales de H. Lee *et al.*, usando los valores de los promedios de los tiempos de relajación alfa y beta así como los de f dados en los puntos 4.1, 4.2 y 4.3.

El valor que mejor se ajusta a los datos experimentales para las temperaturas $T = 66, 75, 84, 96.7, 102.8, 107, 111.3$ y 130 grados centígrados tomando en cuenta que $l = 3.4$ es:

$$p = 0.800$$

Los valores del promedio y desviación estándar para la distribución más probable son : $\bar{x} = 8.96284$ y $\sigma'^2 = 40.16625$.

Con estos valores se obtiene que a partir de la ec. 3.8 el peso molecular promedio es $\bar{M} = 8.962840243 M_e$.

La siguiente gráfica muestra los datos experimentales así como los obtenidos para la función $\phi(t)$.

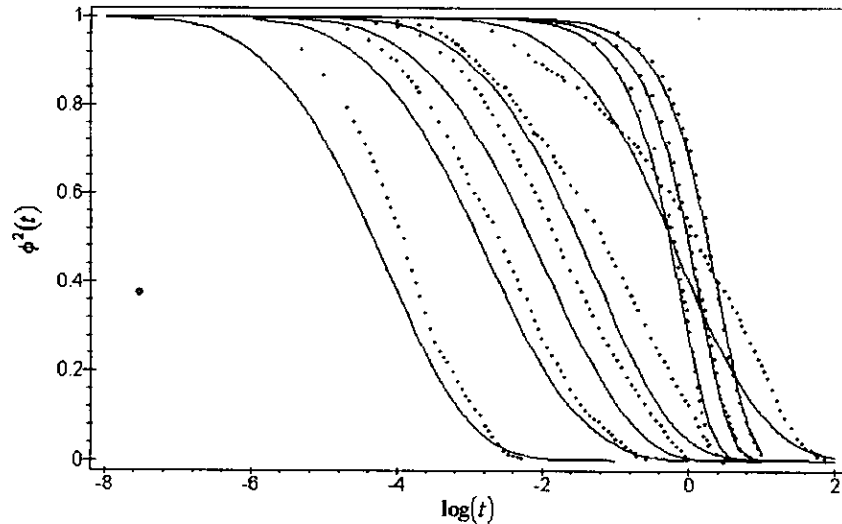


Ilustración 31

Gráfica de $\phi^2(t)$ vs $\log(t)$ usando la función de distribución más probable. Los puntos representan los valores experimentales y la línea continua los valores obtenidos con el modelo.

Con este ajuste se obtienen los siguientes parámetros de los datos obtenidos por medio del modelo contra los datos experimentales de H. Lee *et al.*

Tabla 4-3

Tabla con los valores de la desviación estándar σ , coeficiente correlación r y su cuadrado de los valores del modelo contra los datos de H. Lee *et al.* usando la distribución más probable.

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	σ^2	r	r^2
66	339.15	1.49E-02	0.999004631	0.998010253
75	348.15	2.07E-02	0.997190692	0.994389276
84	357.15	3.38E-02	0.992495817	0.985047946
96.7	369.85	8.63E-02	0.959956104	0.921515722
102.8	375.95	7.75E-02	0.97106466	0.942966574
107	380.15	9.80E-02	0.948570634	0.899786248
111.5	384.65	6.83E-02	0.976325226	0.953210946
130	403.15	0.111424238	0.918684295	0.843980834
promedios		6.39E-02	0.970411507	0.942363475

Utilizando los parámetros de ajuste podemos graficar $\log(-\ln(\phi(t)))$ vs. $\log(t)$ obteniendo

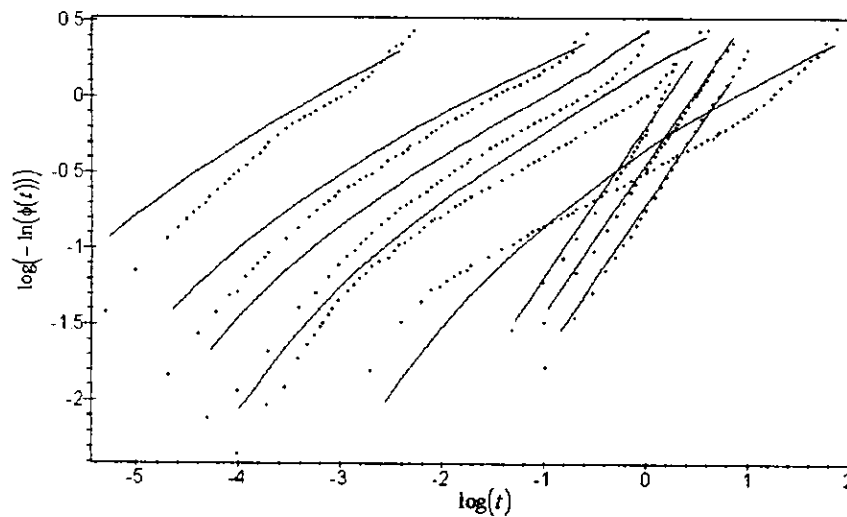


Ilustración 32

Gráfica de $\log(-\ln(\phi(t)))$ vs $\log(t)$ usando la función de distribución más probable. Los puntos representan los valores experimentales y la línea continua los valores obtenidos del modelo. De izquierda a derecha $T = 66, 75, 84, 96.7, 102.8, 107, 111.3$ y 130 grados centígrados.

Los ajustes obtenidos para las funciones de relajación con la distribución más probable son mejorados considerablemente con respecto a los obtenidos utilizando la distribución de Schulz. Se nota que la temperatura más alta 130° C así como la de la transición vítrea, son las que menos ajustan.

La gráfica correspondiente a la frecuencia promedio obtenida del modelo así como las frecuencias promedio alfa y beta son mostradas a continuación:

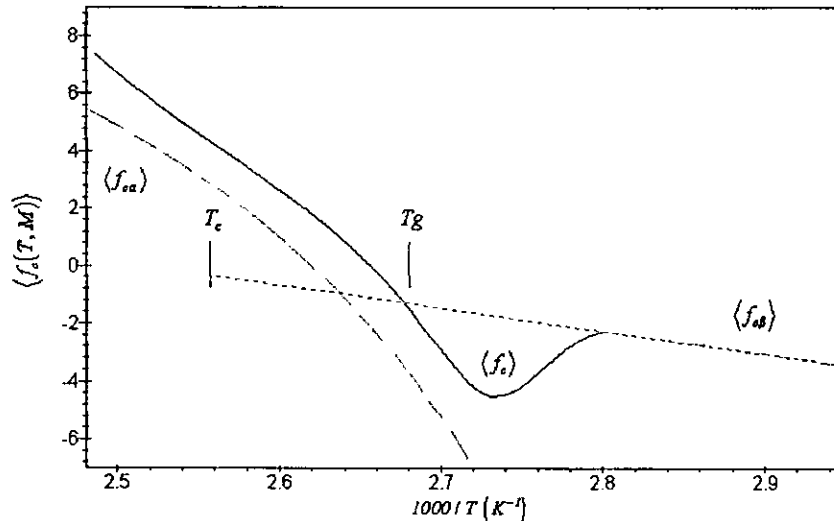


Ilustración 33

Gráfica de la frecuencia promedio de relajación utilizando la función de distribución más probable.

Como se puede apreciar en esta gráfica, el comportamiento en la zona de la relajación beta es el mismo que el del modelo, hay un cambio en la región de la transición vítrea y después tiende a los tiempos de la relajación alfa, esta tendencia es mayor que la encontrada utilizando la función de distribución de Schulz de tres variables.

4.6 -. Ajustes para $\phi(t)$ con la función de distribución gaussiana.

Finalmente se dan los datos de los ajustes utilizando la función de distribución gaussiana. En estos ajustes se utilizan los datos obtenidos para los promedios de los tiempos de relajación alfa y beta así como los de la función f calculados anteriormente.

Los valores de los parámetros que se encontraron en el ajuste para la función de relajación ec. 2.25 de los datos experimentales de H. Lee *et al.* a las temperaturas $T = 66, 75, 84, 96.7, 102.8, 107, 111.3$ y 130 grados centígrados sabiendo que $l = 3.4$ son:

$$\bar{x} = 6.500$$

$$\sigma = 7.000$$

Los valores correspondientes de la media y desviación estándar de la función de distribución gaussiana son: $\bar{x} = 6.5$ y $\sigma^2 = 49$.

Con estos valores se obtiene de acuerdo a la ec. 3.8 que el promedio del peso molecular es: $\bar{M} = 6.5 M_e$.

La gráfica de que se obtiene de $\phi^2(t)$ contra $\log(t)$ a diferentes temperaturas es:

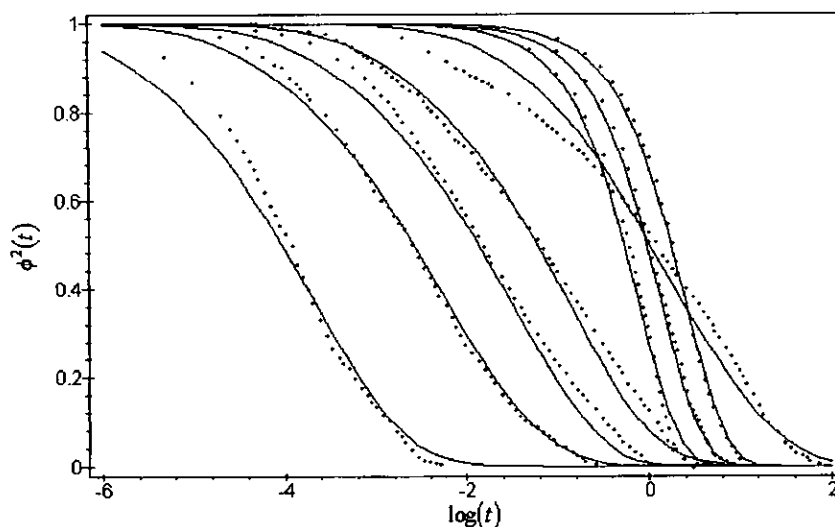


Ilustración 34

Gráfica de la función de relajación al cuadrado contra $\log(t)$ para la función de distribución gaussiana. De izquierda a derecha las gráficas corresponden a las temperaturas $T = 66, 75, 84, 96.7, 102.8, 107, 111.5$ y 130 °C.

Los resultados del modelo comparados con los datos experimentales se utilizan para obtener la siguiente tabla

Tabla 4-4

Tabla con los valores de la varianza σ^2 , coeficiente correlación r y su cuadrado de los valores del modelo contra los datos de H. Lee et al. usando la distribución gaussiana.

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	σ^2	r	r^2
66	339.15	1.49E-02	0.999004631	0.998010253
75	348.15	2.07E-02	0.997190692	0.994389276
84	357.15	3.38E-02	0.992495817	0.985047946
96.7	369.85	4.62E-02	0.988668436	0.977465275
102.8	375.95	2.73E-02	0.996443783	0.992900213
107	380.15	3.37E-02	0.994059660	0.988154608
111.5	384.65	1.66E-02	0.998610049	0.997222029
130	403.15	4.34E-02	0.988082987	0.97630799
promedios		2.96E-02	0.994319507	0.988687199

Por último la gráfica correspondiente de $\log(-\ln(\phi(t)))$ vs. $\log(t)$ que se obtiene

es:

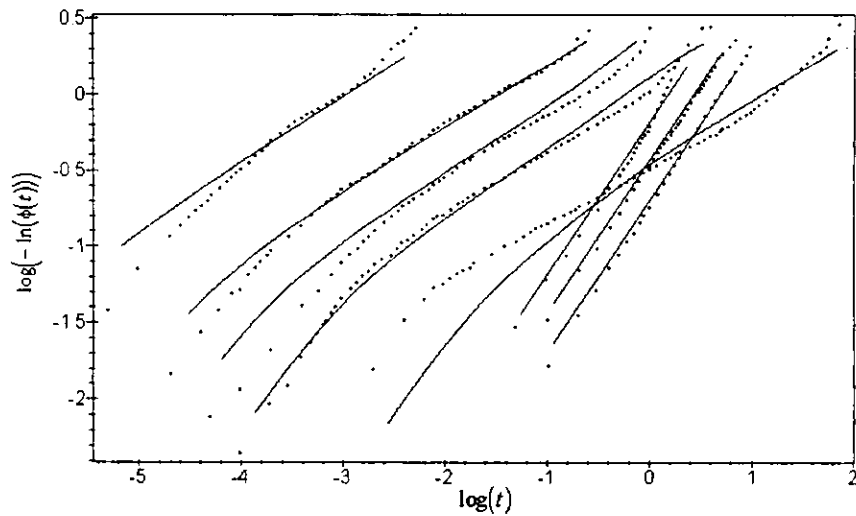


Ilustración 35

Gráfica de $\log(-\ln(\phi(t)))$ vs $\log(t)$ usando la función de distribución gaussiana. Los puntos representan los valores experimentales y la línea continua los valores obtenidos del modelo.

Con esta función de distribución se lograron los mejores ajustes de los datos experimentales, notándose aún pequeños problemas en la región de la transición vítrea y la más alta temperatura.

El resultado de la obtención de la frecuencia de relajación al utilizar la ec. 4.2 es la siguiente gráfica.

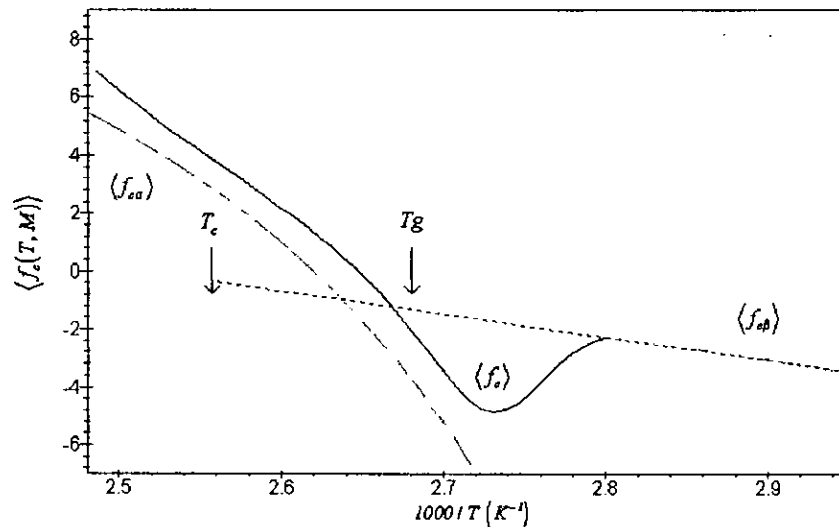


Ilustración 36

Gráfica de la frecuencia promedio utilizando la función gaussiana, donde además se muestran las frecuencias promedio de la relajación alfa y beta.

Se han obtenido diferentes ajustes a los datos experimentales utilizando diversas funciones de distribución de pesos moleculares, obteniendo resultados satisfactorios al modelo propuesto. Aunque no se tenga un ajuste muy preciso para todas las temperaturas, se hace notar que este trabajo es una primera aproximación y que todavía existe discusión respecto a lo que está pasando en el fenómeno de la transición vítrea, dudas que aún hoy día no han sido aclaradas (algunos de estos resultados se tratarán en el próximo capítulo). En particular, es de interés revisar los valores de la función f , que en el presente ajuste fueron tomados de acuerdo a los datos obtenidos de H. Lee *et al.* Sin embargo es necesario hacer pruebas con valores experimentales directos de la C_p del poliestireno atáctico y calcular nuevamente la función de relajación, este punto se va ampliar en el capítulo siguiente.

4.7 -. Comparación con parámetros adicionales.

Otra prueba adicional para saber si el modelo está dándonos resultados físicos congruentes es hacer algunas comparaciones de los valores de algunos parámetros que se obtienen del modelo contra los reportados experimentalmente. Tales parámetros son: el peso molecular promedio, la energía de activación y la desviación de la función de distribución de centros de excitación.

Un resultado que podemos obtener directamente del modelo es el peso molecular promedio del polímero en cuestión. El peso molecular promedio esta expresado por la ec. 3.8, es decir

$$\bar{M} = M_e \int_1^{\infty} x w(x) dx = M_e \bar{x}$$

ec. 4.3

donde M_e es el peso molecular promedio entre dos enganchamientos consecutivos en una cadena polimérica y \bar{x} es el número promedio de centros de excitación. Se hace la observación de que en el artículo donde se tomaron los datos para calcular las funciones de relajación, H. Lee *et al.*, no se menciona el valor de \bar{M} , ni tampoco el de M_e . Por lo que no se puede hacer la comparación directa de dicho resultado. Sin embargo, como veremos a continuación, se puede hacer una estimación del valor de \bar{M} que puede ser obtenido con los datos de los ajustes a las funciones de relajación calculados anteriormente y compararlo con los valores de la literatura.

Otra cantidad que se utiliza comúnmente para calcular \bar{M} y que se reporta frecuentemente en la literatura es el peso crítico de enganchamiento M_c , que es el peso mínimo en el cual empiezan a producirse los enganchamientos en la cadena polimérica.

Este peso es expresado por la siguiente ecuación

$$M_e = \frac{1}{2} M_c$$

ec. 4.4

por lo que podemos deducir que

$$\bar{M} = \frac{M_c \bar{x}}{2}$$

ec. 4.5

Se observa que si damos una función de distribución de centros de excitación entonces podemos obtener su promedio \bar{x} y si contamos con el valor de M_e ó M_c podemos obtener \bar{M} . La ec. 4.3 se utilizará posteriormente para obtener los valores de \bar{M} (de hecho en los puntos 4.4, 4.5 y 4.6 se da el valor en \bar{x}).

En la siguiente tabla se presentan los promedios de las distribuciones de centros de excitación, desviaciones estándar, el valor de M_e para el poliestireno atáctico y los resultados que se obtienen para \bar{M} .

Tabla 4-5

Tabla mostrando los promedios de los centros de excitación y desviaciones estándar obtenidos de los ajustes a las funciones de relajación en los puntos 4.4, 4.5 y 4.6, el valor de M_e y los valores calculados de \bar{M} .

Distribución	\bar{x}	σ^2	M_e	\bar{M} obtenido
Schulz	10.02937381	70.03857	1.80E+04	1.81E+05
Más probable	8.962840243	40.16625		1.61E+05
Gaussiana	6.5	49.0		1.17E+05

El valor de M_e en esta tabla es el reportado por H. Watanabe *et al.*^{xxii}

En el artículo de A. Quach y Robert Simha^{xxiii} pertenecientes al mismo laboratorio de H. Lee *et al.* se encuentra que para el poliestireno atáctico se reporta el valor de $\bar{M} = 2.79 \times 10^5$ g/mol es decir aproximadamente del doble del que nosotros

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

calculamos, sin embargo el valor calculado es un valor posible para poliestireno atáctico de acuerdo con Donald J. Plazek^{xxiv} quien registra valores para \bar{M} de 4.7×10^4 a 3.8×10^6 g/mol.

Otro resultado que podemos obtener de los datos del modelo es la energía de activación. Esta energía es la requerida para que las moléculas realicen transiciones entre dos estados. Esta energía se presenta en la función del tiempo promedio de relajación beta en una forma similar a la ec. 2.24 esto es

$$\langle \tau_\beta \rangle = \tau_0 e^{\left(\frac{E}{RT}\right)}$$

ec. 4.6

donde E es la energía de activación, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. Haciendo la comparación con la ec. 2.24 podemos obtener que

$$A = \frac{E}{R} \Rightarrow E = A R$$

ec. 4.7

Si sustituimos el valor de A que se obtiene en la sección 4.2 resulta que el valor de tal energía es $E = 7973.6144 K \times \left(8.31 \frac{J}{mol \times K}\right) = 66.260 \times 10^3 \frac{J}{mol}$

El valor que reporta H. Lee *et al.* para esta energía de activación es de $188.37 \times 10^3 J/mol$ es decir casi tres veces más que la que nosotros calculamos. Esta diferencia es una consecuencia directa de haber tomado la recta de ajuste con solo tres puntos como en el ajuste de la Ilustración 24. En cambio H. Lee *et al.* considera la colección completa de los tiempos promedios beta. Por otra parte, podemos hacer una comparación de nuestro resultado contra otro dato para poliestireno atáctico en el artículo de Kanaya *et al.*^{xi} que registra una energía de activación de $50 \times 10^3 J/mol$, es decir un resultado que es del mismo orden al obtenido en nuestro modelo.

Finalmente podemos obtener la desviación estándar que tendría la distribución de centros de excitación de acuerdo con resultados en la literatura. La varianza para una función de distribución de pesos moleculares se define como

$$\sigma_m^2 = \overline{M} \times \overline{M_n} - (\overline{M_n})^2$$

ec. 4.8

donde $\overline{M_n}$ es el promedio del número de moléculas con peso molecular M .

La desviación estándar de los centros de excitación se define como

$$\sigma' = \frac{\sigma_m}{M_e}$$

ec. 4.9

sustituyendo los datos del artículo de A. Quach y R. Simha en la ec. 4.8 tenemos

$$\sigma_m^2 = 27.9 \times 10^4 \frac{g}{mol} \times 9.07 \times 10^4 \frac{g}{mol} - \left(9.07 \times 10^4 \frac{g}{mol} \right)^2 = 17.1 \times 10^9 \left(\frac{g}{mol} \right)^2$$

Y si utilizamos el dato de M_e de la tabla 4-5 en la ec. 4.9 el valor de σ resulta ser

$$\sigma' = \frac{\sqrt{17.1 \times 10^9 \left(\frac{g}{mol} \right)^2}}{1.8 \times 10^4 \frac{g}{mol}} = 7.2$$

que comparado con el valor de $\sigma' = 7$ que se obtiene de la función de distribución de centros de excitación gaussiana (mejor ajuste a las funciones de relajación) en la sección 4.6, parece ser un excelente resultado.

Como hemos visto se pueden obtener otros valores de parámetros adicionales para verificar al modelo propuesto, desafortunadamente estos resultados no los podemos comprobar en esta tesis ya que H. Lee *et al.* no reporta tales valores por lo

que se sugiere que en trabajos posteriores se haga un experimento donde se incluyera tales medidas para ver la predicción que diera el modelo después de realizar los ajustes.

5. CAPITULO 5.- Discusión.

Como se ha mencionado en el capítulo anterior, para obtener las funciones de relajación es necesario contar con los valores de las funciones que aparecen en las ecuaciones ec. 2.22, ec. 2.23 y ec. 2.25. Esto es: la función de distribución de los centros de excitación, las funciones del tiempo promedio alfa y beta, el comportamiento de C_p en el rango de temperaturas del experimento y el valor de I para polímeros complejos. Esta información puede ser obtenida haciendo un experimento que reporte todos los datos de entrada, así como las funciones de decaimiento y variables tales como el peso molecular, la energía de activación, etc. La otra posibilidad es tratar con un material cuyos datos de propiedades estén consignadas en la literatura.

Por ahora, al tratar de probar el modelo nos encontramos con la dificultad de que en la literatura es muy difícil encontrar todos los datos necesarios en un mismo artículo: por ejemplo si se reporta C_p no se mencionan los datos del peso molecular, su función de distribución, tiempos de la relajación, etc.

Además de las dificultades de encontrar datos en la literatura, existen ciertos puntos que tienen que ser discutidos y otros que deben ser retomados más profundamente en un trabajo posterior; de estos puntos hablaremos a continuación:

- a) Para obtener la función de decaimiento en la más alta temperatura (región donde es más importante la relajación denominada alfa), es necesario obtener el tiempo promedio de decaimiento, el cual se obtiene a partir de una ecuación tipo Vogel-Fulcher. El resultado que se obtiene para el valor del tiempo promedio alfa utilizando el ajuste de la sección 4.1 a la temperatura de 130°C , es $6.49 \times 10^{-4}\text{ s}$ y el valor que se reporta en el artículo de H. Lee *et al*^{xxi}, es $2.19 \times 10^{-3}\text{ s}$. Si en el modelo sustituimos el valor mencionado en el artículo en vez del calculado por la función de ajuste, el resultado es que para esa temperatura los valores de la función de relajación ajustan mucho mejor que con el valor que nosotros calculamos; de hecho en

las Ilustraciones 28, 31 y 34 a la temperatura de 130° C se utilizó el valor de H. Lee *et al* y no el del ajuste del punto 4.1.

La aparente falla que existe en el modelo a esta temperatura se puede analizar de acuerdo a lo que menciona F. Stickel *et al.*^{xxx}, que propone la existencia de dos funciones Vogel-Fulcher, una que describe el comportamiento en los tiempos menores a T_c , (una temperatura crítica o de entrecruce dinámico) y otra para los tiempos mayores a T_c .

Esta temperatura se da en una forma general por la siguiente ecuación $T_c = 1.18 T_g$.

Como la temperatura de la transición vítrea del poliestireno atáctico es aproximadamente 100° C, se tiene entonces que $T_c \approx 118^\circ C$. De esta forma vemos que el dato reportado en el artículo de H. Lee. *et al.* puede caer en una Vogel-Fulcher para $T > T_c$ donde se incluyeran más datos con temperaturas mayores a T_c .

- b) El segundo punto que abordaremos es el ajuste de los tiempos promedios de la relajación beta. Los datos utilizados de los tiempos promedios beta para hacer nuestro ajuste son los de H. Lee *et al.* y estos tiempos son el resultado del ajuste a las funciones de relajación utilizando la ec. 4.1. En la literatura se reporta que los tiempos promedios de relajación beta deben ajustarse a una ecuación tipo Arrhenius. Si nosotros hacemos un ajuste a los datos del artículo mencionado, incluyendo todos los puntos reportados, el resultado es que ese ajuste no es tan bueno para los tiempos a temperaturas menores a T_g . Al hacer nuestro ajuste en el sección 4.2, los tiempos de relajación beta quedaron definidos con los tres datos reportados a las más bajas temperaturas en el artículo mencionado. Resultando entonces que las predicciones de los tiempos de decaimiento beta abajo y arriba de T_g no coinciden con los identificados por H. Lee *et al.* para definir los tiempos de característicos de la relajación beta.

La gráfica de esta situación es mostrada a continuación.

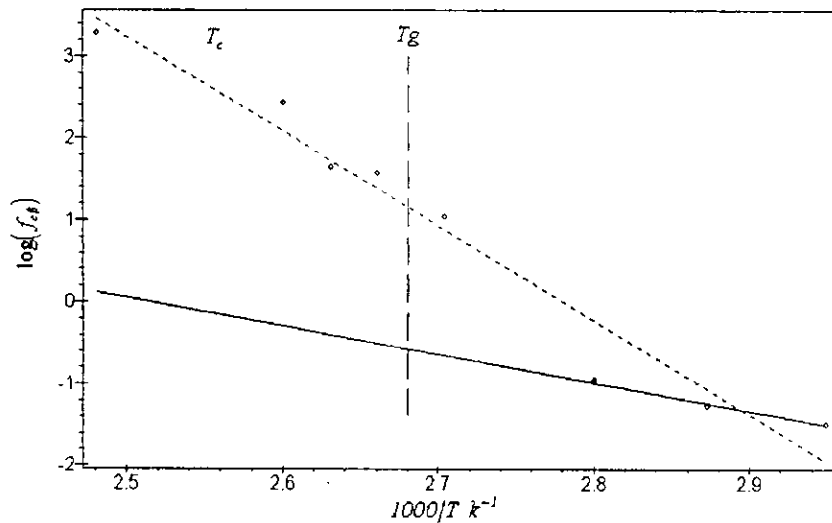


Ilustración 37

Gráfica del logaritmo de la frecuencia promedio beta. Los puntos 'o' corresponden a los datos dados en el artículo de H. Lee et al. La línea continua corresponde al mejor ajuste tomando los tres primeros datos con temperatura menor a T_g y la línea punteada corresponde al ajuste que toma en cuenta todos los puntos.

Nuestra explicación para la identificación de la relajación beta como la línea continua de la Ilustración 37 es la siguiente

- 1) Se ha tomado en cuenta que estos datos ajustan mejor a las curvas experimentales (ver sección 4.2)
- 2) Las energías de activación de esta relajación beta es confirmada con los datos de Kanaya *et al.*^{xi}.
- 3) E. Rössler^{xvii} afirma que la relajación beta abajo de la región de la transición vítrea se mantiene constante hasta una temperatura T_c mayor a T_g (en un caso parecido a los tiempos de relajación alfa).

Los cálculos de las funciones de relajación obtenidas se hicieron con el ajuste a los tres primeros tiempos, manteniendo la pendiente hasta T_c de acuerdo con las consideraciones anteriores. De acuerdo con los autores

recientes que describen la transición vítrea, existe un cambio sustancial en la relajación beta y alfa en la temperatura T_c y no en T_g . Los cambios en T_g sobre la transición vítrea son solo aparentes, ya que todos los cambios de la dinámica molecular ocurren en T_c . Esto mismo se descubre del análisis de las secciones anterior y presente.

- c) El tercer punto que abordaremos es el relacionado con el factor de participación de la relajación alfa en el fenómeno en polímeros lineales f . En el artículo de H. Lee *et al.* se encuentra un porcentaje de participación de la relajación alfa de acuerdo a la ec. 4.1, estos datos son los mismos que utilizamos en nuestros cálculos, sin embargo, en el modelo este porcentaje corresponde físicamente a la fracción de cambio de la C_p , que gobierna al fenómeno de la transición vítrea, por lo que se deben usar datos directos de esta variable termodinámica para el material de prueba en cuestión utilizando la ec. 2.27.

Al terminar este trabajo se consiguió una gráfica en el Departamento de Polímeros del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM del comportamiento de la C_p para el poliestireno atáctico. La gráfica es la siguiente.

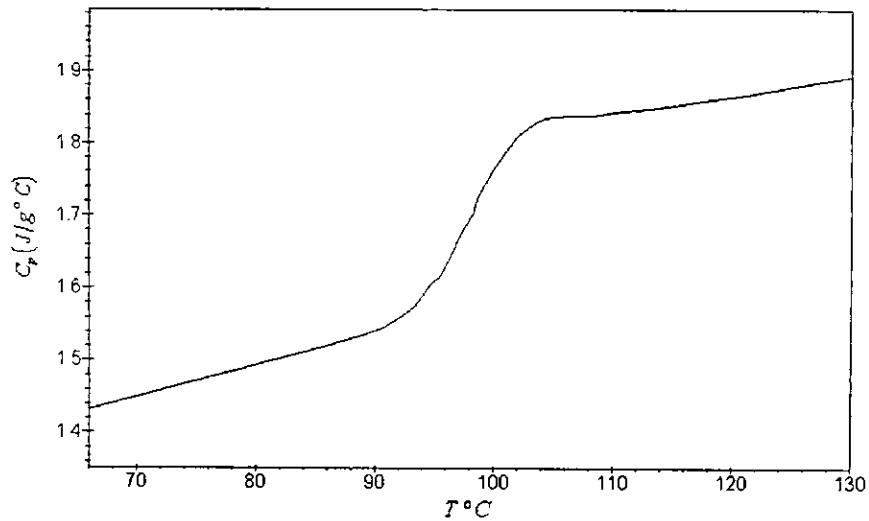


Ilustración 38

Gráfica del comportamiento de C_p para el poliestireno atáctico obtenida en el Instituto de Investigación de Materiales en la UNAM.

Una gráfica del factor de participación f calculado directamente por la ec. 2.27 de la C_p anterior (línea continua), contra los datos que se utilizaron de f (línea punteada), nos muestra algunas diferencias; como se puede ver en el corrimiento de aproximadamente 5 grados centígrados hacia la derecha del valor de T_g obtenida del laboratorio y que también en esa gráfica el máximo solo se aprecia ligeramente.

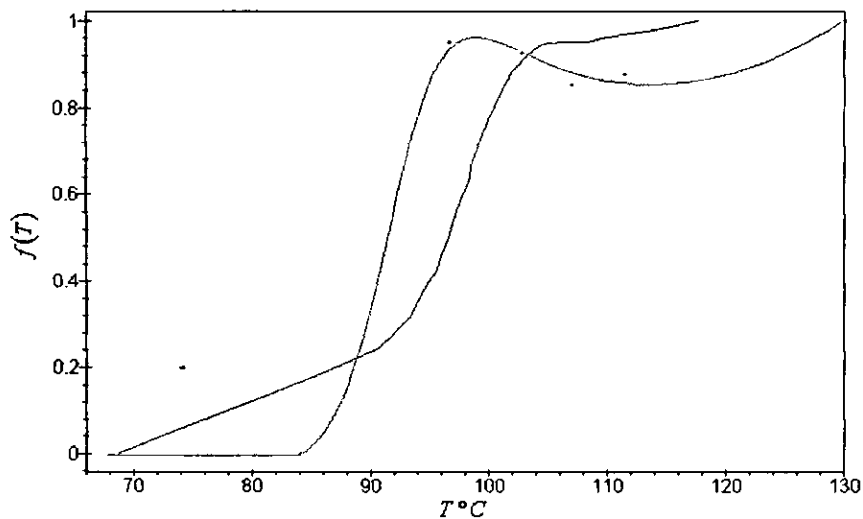


Ilustración 39

Gráficas de $f(T)$ para los datos de H. Lee et al. en línea continua y datos experimentales obtenidos en el departamento de Polímeros del IIM en línea punteada.

En estas gráficas se hace la aclaración de que las condiciones en las que se realizaron los experimentos fueron distintas. El experimento para obtener C_p en el Instituto de Materiales fue realizado a una velocidad de 160°C por hora, la cual es mucho mayor comparada con la velocidad a la que se hizo el experimento de H. Lee *et al.* que es de 10°C por hora, razón por la cual se puede inferir que en los datos utilizados del Departamento de Polímeros se pierda detalle en el comportamiento de la gráfica de $f(T)$ y que la temperatura de la transición vítrea sea mayor que la de los datos obtenidos en el artículo, como puede ser observado en la gráfica anterior.

Si hacemos la suposición de que el comportamiento de la variación de la C_p del Departamento de Polímeros es más o menos el mismo al hacer el experimento a la velocidad que utilizó H. Lee *et al.*, lo que se obtendría es un traslado hacia la izquierda de la gráfica, coincidiendo el valor de la T_g en ambas ilustraciones. Haciendo esta suposición se puede observar que hay una gran diferencia en las dos gráficas en la región localizada abajo de la

transición vítrea, la gráfica de la C_p obtenida por el Departamento de Polímeros muestra en su parte izquierda el comportamiento termodinámico correspondiente al envejecimiento del material (es decir cambios a muy bajas temperaturas, generalmente conformaciones); sin embargo, en la interpretación que nosotros le damos a la $f(T)$ la descripción que debe realizar es la de la participación cinética en el fenómeno de la relajación, por lo que en esta región de envejecimiento el valor de f debe ser cero, es decir que no se debe tomar en cuenta la memoria de la relajación alfa. De esta forma nosotros podemos ignorar en la formulación del modelo la presencia del fenómeno de envejecimiento.

- d) Otro punto importante se refiere a las funciones de distribución de los centros de excitación. La función de distribución de los pesos moleculares en una muestra no cambia con la temperatura ni con el tiempo. Sin embargo se ha sugerido que el valor promedio de la distancia de entrecruzamientos M_e puede ser dependiente de la temperatura^{xxxvii}, por lo que a través de la ec. 2.10 podemos concluir que el número y la distribución de centros de excitación serían dependientes de la temperatura y no constantes como se supuso en todo el trabajo. Esta propuesta de que M_e sea variable con la temperatura no ha sido comprobada totalmente; sin embargo, abre las puertas para futuros trabajos si se consideran las funciones de distribución variables con la temperatura. Esto supone que se podrá mejorar el ajuste a las funciones de relajación encontrando un conjunto de parámetros para cada temperatura y no un conjunto de parámetros que ajuste para toda temperatura.
- e) Aún cuando el modelo cumple con las expectativas de predicción para el caso del poliestireno atáctico, el modelo debe ser considerado como una propuesta y debe ser probado con datos experimentales de otras sustancias poliméricas.

6. CONCLUSIONES

Se ha propuesto un modelo para describir el fenómeno de la relajación mecánica de polímeros lineales en la región de la transición vítrea, al considerar la relajación para tiempos largos (correspondiente a la relajación alfa), tiempos cortos (correspondientes al decaimiento beta) conjuntamente en la región de la transición vítrea.

Como novedad introducida en el modelo se ha dado una interpretación física al parámetro f (que da el porcentaje de participación de la relajación alfa) al identificarlo con la variación porcentual de la C_p .

El modelo cumple cuantitativamente la predicción del fenómeno de relajación para el poliestireno atáctico cerca de su transición vítrea.

Se comprueba que con los parámetros del modelo propuesto coincide el valor de la energía de activación para el poliestireno atáctico de acuerdo con Kanaya *et al.*^{xi} y hay también concordancia con el valor de σ para la función de distribución de acuerdo con A. Quach *et al.*^{xxiii}.

El mejor ajuste a las curvas de relajación reportadas experimentalmente se obtuvo con la distribución gaussiana para la distribución de centros de excitación con la varianza $\overline{r^2} = 0.988687$, demostrando así un resultado satisfactorio.

La idea general presentada en el modelo actual, corresponde a la cinética de distribución de centros de excitación como puntos de concentración de energía que relajan con el tiempo. Además proponemos la variación de la influencia de dichos centros con la temperatura. Estas dos propiedades generales deben ser compartidas con materiales de bajo peso molecular o polímeros no lineales. En efecto todos los sólidos amorfos tienen la misma característica de que al enfriarse a temperaturas menores que la temperatura de fusión, “congelan” sus modos estructurales, fenómeno descrito por cambios en la entropía^{xxviii}. Además la distribución de centros de excitación ya ha sido definida en general para los materiales amorfos como

variaciones locales de la energía en el sistema^{xxix-xxx}, por lo que resultaría fácil extender el presente modelo al caso de los sistemas amorfos.

Se recomienda para trabajos posteriores, poner atención en el desempeño del modelo en las temperaturas arriba de T_c y en la región de la transición vítrea.

De la discusión de los puntos en el capítulo 4 se concluye que el modelo propuesto puede ser mejorado para obtener mejores ajustes a las funciones de relajación, así como su extensión al análisis de diferentes materiales.

Finalmente podemos concluir que el modelo propuesto para la función de relajación integra aspectos cinéticos del fenómeno que son tomados generalmente en forma aislada, por considerar tanto el aspecto mecánico como el termodinámico, lo cual deriva a que este tome un carácter más general.

7. REFERENCIAS

- ⁱ Science, Vol. 267, No. 1616, (1995).
- ⁱⁱ G. Burillo y T. Ogawa; Ciencia y Desarrollo; No. 85, pp. 75-81, (1989)
- ⁱⁱⁱ L. F. del Castillo and L. S. García-Colín; Phys. Rev. B; Vol. 33, 4944, (1986)
- ^{iv} M. Doi and S F. Edwards; "The Theory of Polimer Dynamic"; Academic Press, New York, (1986)
- ^v S. R. Elliot; Physics of Amorphous Materials; (1990).
- ^{vi} P. C. Fernando; Procesos de Relajación y Dinámica Molecular en Polímeros; Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, UNAM, (1989).
- ^{vii} J. M. O'reilly and F. E. Karasz; Journal of Polymer Science, Part C; Vol. 14, pp. 49-68, (1966).
- ^{viii} M. H. Cohen and G. S. Grest; Physical Review B; Vol. 24, No. 7, (1981).
- ^{ix} S. G. Turley and H. Keskkula; Journal of Polymer Science: Part C; No. 14, pp. 69-87, (1966).
- ^x J. Tribone, A. M. Jamieson and R. Simha; Journal of Polymer Science; Polymer Symposium, No. 71, 321-245, (1984).
- ^{xi} T. Kanaya, T. Kawaguchi and K. Kaji; Journal Chemical Physics; Vol. 104, No. 10, (1996).
- ^{xii} G. D. Patterson and P. J. Carroll; Journal Polymer Science Physics; Vol. 21, No. 1897, (1983).
- ^{xiii} Gibbs, J. H. and E. A. DiMarzio; Journal Chemical Physics; Vol. 28 No 3 pp 373 (1958).

-
- ^{xiv} Perepechko, I. I.; "An Introduction to Polymer Physics"; Mir Publishers, Moscow, (1981).
- ^{xv} C.A. Angell, W. Sichina; Annals of the New York Academy of Sciences; Vol. 279 pp. 53-57, (1997).
- ^{xvi} P. G. de Gennes; The Journal of Chemical Physics; Vol. 55 No. 2, (1971).
- ^{xvii} P. J. Flory; Principles of Polymer Science Chemistry; Univ. Press, Ithaca, New York, (1953).
- ^{xviii} M. L. Mansfield; Journal Chemical Physics; Vol. 103, No. 18, (1995).
- ^{xix} R. O. Davies and G. O. Jones; Advanced Physics; Vol. 2, No. 370, (1953)
- ^{xx} C. A. Angell and D. L. Smith; Journal Physics; Vol. 86, pp. 3845-3852, (1982).
- ^{xxi} H. Lee, A. M. Jamieson and R. Simha, Colloid & Polymer Science; Vol. 258, No. 5 (1980).
- ^{xxii} H. Watanabe, T. Sakamoto and T. Kotaka, Macromolecules, Vol. 18, No. 7, pag. 1436 (1985)
- ^{xxiii} A. Quach and R. Simha, Journal of Applied Physics, Vol. 42, No. 12, (1971).
- ^{xxiv} D. J. Plazek, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 131-133, pp. 848, (1991).
- ^{xxv} F. Stickel, E. W. Fisher and R. Richert, Journal Chemical Physics, Vol. 102, No. 15, (1995).
- ^{xxvi} Ernst Rössler, Physical Review Letters, Vol. 65, No.13, (1990).
- ^{xxvii} K. Kremer and G. S. Grest, Journal of Chemical Physics, Vol. 92, No. 8, pp. 50-57, (1990)
- ^{xxviii} M. D. Ediger, C. A. Angell and S. R. Nagell, Journal Physics Chemistry, Vol. 100, No. 31, (1996)
- ^{xxix} M. H. Cohen and G. S. Grest, Phys. Rev. B, V.24, pag 4091, (1981).

^{xxx} R. G. Palmer, D. L. Stein, E. Abrahams and P. W. Anderson, Phys. Rev, Lett. 53,
pag 958, (1984).