

00378



Ciencia e Ingeniería
de Materiales

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

"EFECTO TRASLACIONAL EN LAS PROPIEDADES
TERMODINÁMICAS EN MATERIALES SOBREENFRIADOS
ALREDEDOR DE LA TRANSICIÓN VÍTREA"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

FÍS. MÓNICA GUADALUPE JIMÉNEZ PARDO

TUTOR: LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA



MÉXICO, D. F.

2005

m347256



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Mónica Guadalupe Jiménez Pardo

FECHA: Agosto 23 de 2005.

FIRMA: Mónica Guadalupe Jiménez Pardo.

GRACIAS A DIOS PADRE Y A NUESTRO SEÑOR

JESUCRISTO POR SU AMOR Y PERDÓN INFINITOS

A MIS AMADOS PADRES

MARÍA GUADALUPE PARDO CASAS

ANGEL HÉCTOR JIMÉNEZ TORRES

A MIS AMADOS HERMANOS

MARTHA LETICIA JIMÉNEZ PARDO

ANGEL HÉCTOR JIMÉNEZ PARDO

GRACIAS POR TODO EL AMOR, COMPRENSIÓN, CARIÑO Y APOYO PARA CONMIGO.

LOS AMO CON EL ALMA.

A MI NOVIO

ENRIQUE LEDESMA QUINTANA

POR SU AMOR, AMISTAD Y PACIENCIA

AGRADECIMIENTOS

A LA UNAM, A DGAPA-UNAM PROYECTO IN107502 y A CONACYT POR EL APOYO ECONÓMICO. AL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES DE LA UNAM.

A TODOS Y A CADA UNO DE MIS SINODALES

DR. ROSALÍO FERNANDO RODRÍGUEZ ZEPEDA

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

DR. RICARDO VERA GRAZIANO

DR. HÉCTOR DOMÍNGUEZ CASTRO

POR SUS OBSERVACIONES, COMENTARIOS, ATENCIÓN Y VALIOSO TIEMPO.

AL DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA QUE SIN SU APOYO, AMISTAD Y PACIENCIA ESTE TRABAJO NO SE HABRÍA LLEVADO A CABO.

A MIS AMIGAS Y AMIGOS POR SU CARIÑO, COMPRENSIÓN Y APOYO:

EDITH y SERGIO GONZÁLEZ, GABRIEL IBÁÑEZ, GERMÁN PÉREZ, FAMILIA DURÁN ARIAS, PIOTR TCHAIKOVSKY, CARL SAGAN, ROMILIO TAMBUTTI, ALICIA ARELLANO, CONSUELO GARCÍA y SAÚL HERNÁNDEZ, MITZI CASTREJÓN, KATYA CASTAÑEDA, KENYA DÍAZ, ENRIQUE SOTO, MARCO ALMARAZ, OMAR DELGADILLO, SAÚL TAPIA, JAVIER SEVILLA, Dra. LIUDMILA FOMINA, SARA JIMÉNEZ, ROBERTO PÉREZ, Lic. CARMEN VÁZQUEZ, LILIA GARCÍA, GRISELDA PABLO, CAÍN GONZÁLEZ.

A MIS ÁNGELES GUARDIANES:

LOLIS, JORGE MARTÍN DURÁN ARIAS E HIRAM CARRERA DURÁN

QUE ME CUIDAN DESDE EL CIELO.

GRACIAS A TODOS.

“EFECTO TRASLACIONAL EN LAS PROPIEDADES

TERMODINÁMICAS EN MATERIALES SOBREENFRIADOS

ALREDEDOR DE LA TRANSICIÓN VÍTREA”

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPÍTULO 1 | |
| <i>ASPECTOS FENOMENOLÓGICOS DE LA TRANSICIÓN VÍTREA</i> | |
| 1.1 EL ESTADO VÍTREO | 6 |
| 1.2 LA TRANSICIÓN VÍTREA | 8 |
| 1.2.1. Número de Deborah | 11 |
| 1.3 EXPANSIÓN TÉRMICA Y CAMBIOS DIFERENCIALES DE ESTADO | 12 |
| 1.4 LA COMPRESIBILIDAD ISOTÉRMICA | 14 |
| 1.5 RELAJACIONES α , β Y $\alpha\beta$ | 15 |
| 1.6 LA VISCOSIDAD COMO FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA | 17 |
| 1.7 ECUACIÓN DE VOGEL-TAMMANN-FULCHER | 20 |
| 1.8 TEORÍA DEL VOLUMEN LIBRE. ECUACIÓN DE WILLIAM-LANDEL-FERRY | 22 |
| 1.9 TEORÍA DE ADAM-GIBBS | 24 |
| 1.10 TÉRMINOS: CALOR ESPECÍFICO CONFIGURACIONAL Y CALOR ESPECÍFICO DE EXCESO | 27 |
| 1.11 TEORÍA DE GIBBS-DIMARZIO | 28 |
| 1.12 TEORÍA DE GIBBS-DIMARZIO-DOWELL | 33 |

CAPÍTULO 2

MODELO DEL EFECTO CINÉTICO EN VIDRIOS Y CÁLCULO DEL CALOR ESPECÍFICO A PRESIÓN CONSTANTE

| | |
|---|----|
| 2.1 EFECTO CINÉTICO | 35 |
| 2.2 MODELO DEL EFECTO CINÉTICO EN VIDRIOS DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA MECÁNICA ESTADÍSTICA | 37 |
| 2.3 MODELO DE GIBBS-DIMARZIO-DOWELL MODIFICADO | 44 |
| 2.4 COMPARACIÓN CON LA TEORÍA DE ADAM-GIBBS | 46 |
| 2.5 OBTENCIÓN DEL CALOR ESPECÍFICO CONFIGURACIONAL | 48 |
| 2.6 OBTENCIÓN DEL CALOR ESPECÍFICO A PRESIÓN CONSTANTE | 53 |
| 2.7 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 2 | 57 |

CAPÍTULO 3

CÁLCULO DEL FACTOR DE CORRIMIENTO LOGARÍTMICO, COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA Y DE COMPRESIBILIDAD ISOTÉRMICA

| | |
|---|----|
| 3.1 COMPARACIÓN DE ECUACIONES PARA DETERMINAR LA VISCOSIDAD | 60 |
| 3.2 CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE EXPANSIÓN | 67 |
| 3.3 CÁLCULO DE LA COMPRESIBILIDAD ISOTÉRMICA | 69 |
| 3.4 CONCLUSIONES DE CAPÍTULO 3 | 80 |
| CONCLUSIONES GENERALES | 82 |
| APÉNDICE | 88 |
| A.1 TACTICIDAD | 88 |

A.2 POLIESTIRENO ATÁCTICO, ISOTÁCTICO Y SINDIOTÁCTICO

89

REFERENCIAS

93

INTRODUCCIÓN

Una de las teorías más socorridas en el estudio de movimientos moleculares durante la transición vítrea es la teoría mecánico-estadística para polímeros desarrollada por Gibbs y DiMarzio.^[35] Ellos proponen un arreglo de red (bidimensional) de n_x cadenas poliméricas consistentes de x monómeros cada una, distribuidas en un sistema conformado por espacios vacíos y uniones flexionadas. En ésta teoría hay dos contribuciones de energía: una llamada intramolecular y otra intermolecular. La primera se asocia a los dobleces (flexes) en la cadena polimérica dando lugar a un sin fin de configuraciones. La energía intermolecular se relaciona con las interacciones entre unidades repetitivas y con la formación de sitios vacíos en la red. Ambas energías son contribuciones a la energía potencial; es decir, la teoría de Gibbs-DiMarzio-Dowell carece de una contribución de tipo cinético.

Por ello, el objetivo primordial de este trabajo es proponer un modelo que complemente la teoría de Gibbs-DiMarzio-Dowell. Este modelo propuesto consiste en añadir una contribución de carácter traslacional a la entropía configuracional. Esto es, agregar a la entropía originada por el número de huecos en la red y las flexiones de cadenas, una contribución debida al movimiento traslacional individual de las moléculas al entrar y salir de los espacios vacíos que intercalan la red que forma el material.

Como antecedente se cuenta con el trabajo de Glarum^[55]. En éste se considera el efecto traslacional de las moléculas en presencia de huecos. Glarum propuso el movimiento en conjunto de varios sitios vacíos contiguos denominados *defectos* para que se dé un reordenamiento cooperativo de las moléculas. Debido a que no está definido el número de huecos que participan en el movimiento de un segmento de cadena polimérica, no es posible definir cuántos monómeros se mueven por hueco; y por lo tanto, no es posible definir una energía cinética molecular. La propuesta alternativa

que se propone en el presente trabajo, es considerar que un hueco y un monómero son de la misma dimensión y por lo tanto se permite un intercambio directo uno a uno.

El modelo de efecto cinético se supone válido para diversas sustancias y se aplica de manera particular al poliestireno atáctico; un polímero que se ha estudiado a profundidad.

Con ésta hipótesis, a partir de los datos del poliestireno atáctico, se calculan:

- El calor específico traslacional a presión constante para compararlo con el calor específico de la relajación α .
- El factor de corrimiento a_T para conocer la participación del efecto cinético en la viscosidad.
- Los coeficientes de expansión térmica α y de compresibilidad isotérmica κ_T .
- Una expresión para la energía de formación de huecos E_h en función de la presión.

El plan de trabajo a seguir consiste en su primera parte, en identificar a partir de datos experimentales^[60] reportados del calor específico a presión constante, los calores específicos correspondientes al líquido, vidrio y cristal. Determinar entonces el cambio del calor específico configuracional $\Delta C_{p\ Conf}$ y los calores específicos de las relajaciones α y $\alpha\beta$. Por otra parte, mediante la hipótesis de que un sitio vacío puede comportarse como una partícula de gas ideal, se llega a una expresión de la entropía traslacional con la cual se conoce el calor específico traslacional a presión constante $C_{p\ tras}$. Empleando nuestro modelo de efecto traslacional y comparando con $\Delta C_{p\ \alpha}$, se comprueba que se requiere de la contribución traslacional para que los valores teóricos se acerquen a los experimentales.

En una segunda parte, teniendo presente los resultados de la teoría de Adam y Gibbs,^[28] quienes han utilizado las ideas de la teoría de Gibbs-DiMarzio^[35] para describir la dependencia de la viscosidad y del tiempo de relajación en la transición vítrea con la temperatura, se calcula el factor de corrimiento a_T empleando la entropía traslacional y se compara con resultados experimentales expuestos en la literatura.^[68]

Finalmente, en la última parte del trabajo, teniendo presente el modelo cinético, se calcula el coeficiente de expansión térmica α , se obtiene una expresión para conocer la compresibilidad isotérmica específica $\kappa_T V$ y se encuentra que la energía de formación de huecos E_h es una función de la presión.

Con el fin de llevar a cabo todas las actividades mencionadas arriba, el trabajo se estructura de la manera siguiente:

En el primer capítulo se introducen los conceptos generales y la revisión de los aspectos teóricos que sirven de antecedentes y herramientas para el desarrollo del trabajo.

Se explica en qué consiste el estado vítreo y cuáles son sus características; se habla de las particularidades de la transición vítrea y se hace referencia al número de Deborah para caracterizar el flujo de un material; se analiza la dependencia con la temperatura del coeficiente de expansión térmica de los polímeros y su relación con los cambios diferenciales de estado, cómo es en la fase vítrea y en la elastomérica.

Se presenta el concepto de la compresibilidad isotérmica, sus medidas y su utilidad; se explica en qué consisten las relajaciones llamadas α , β y $\alpha\beta$; se explica el concepto de viscosidad tanto en vidrios como en líquidos sobreenfriados y se exponen algunas de sus características más representativas como es su dependencia con la temperatura.

Se muestra la ecuación de Vogel-Tammann-Fulcher -ecuación de gran utilidad para la descripción del comportamiento de los líquidos de alta viscosidad- y los desarrollos de la ecuación de Doolittle y de la ecuación de William-Landel-Ferry (WLF). La relación entre la viscosidad y la temperatura puede expresarse a través de esta ecuación. La ecuación WLF es semiempírica y proporciona la razón de los tiempos de relajación a una temperatura con la temperatura de transición vítrea.

Se muestra la teoría de Adam-Gibbs -la cual ha sido útil para describir el comportamiento cinético de los líquidos sobreenfriados- y se introduce el concepto de reordenamientos cooperativos y su

probabilidad; y se determinan los términos: calor específico configuracional y calor específico de exceso de acuerdo a sus propiedades.

Se expone la teoría de Gibbs-DiMarzio (en qué consiste, qué supone y cual es su problema a resolver); se describen las características que cumple el modelo de red y la distribución de los monómeros, los dobleces de cadena (flexes o dobleces) y los sitios vacíos en ella. Se presentan las energías intramolecular e intermolecular y la energía cinética asociada al efecto de traslación.

Finalmente, se plantea la teoría de Gibbs-DiMarzio-Dowell, teoría que servirá como fundamento para cumplir los propósitos de este trabajo.

El capítulo 2 trata sobre el modelo del efecto cinético en vidrios y el cálculo del calor específico a presión constante.

Se habla de la teoría del volumen libre, en qué consiste^[38, 39] y se introduce el concepto de defecto en sólidos amorfos.^[55] Se presenta la propuesta de un modelo de efecto cinético en vidrios visto desde la mecánica estadística tomando como analogía la función de partición de un ensamble canónico y se obtiene el potencial de Helmholtz, con el fin de encontrar la expresión que describa una entropía de tipo traslacional S_{tras} . Se muestran los resultados gráficos.

Se presenta el modelo de Gibbs-DiMarzio-Dowell^[51] -es aquí donde se integran en un resultado global las entropías configuracional y traslacional- y se analiza la entropía configuracional de la teoría de Adam y Gibbs.

Se muestra la obtención del calor específico configuracional a presión constante a partir de datos experimentales tomados de la literatura, encontrando además, las capacidades específicas correspondientes a las relajaciones α y $\alpha\beta$. Se presentan las gráficas correspondientes.

Se obtiene la contribución traslacional del calor específico a presión constante a partir de una ecuación del tipo gas ideal, se comparan los datos experimentales con la teoría y se muestran los resultados gráficos.

El capítulo 3 se refiere al factor de corrimiento logarítmico y a los coeficientes de expansión térmica y compresibilidad isotérmica.

Se analizan los cálculos y gráficas del factor de corrimiento calculado experimentalmente^[68] con los obtenidos al considerar diferentes entropías y se determina el coeficiente de expansión térmica en términos del número de espacios vacíos en la red n_0 .

Se muestra el cálculo y análisis de la compresibilidad isotérmica específica mediante las entropías traslacional y configuracional en relación con datos experimentales tomados de la literatura. Con este procedimiento se llega a una expresión para la energía de formación de sitios vacíos E_h como una función de la presión.

CAPÍTULO 1

ASPECTOS FENOMENOLÓGICOS DE LA TRANSICIÓN VÍTREA

El problema de la transición vítrea es uno de los más extraordinarios de la física de los materiales en general y de polímeros en particular: Esto debido a que el comportamiento de las propiedades de varias funciones termodinámicas tales como entropía, volumen específico, calor específico, poseen una dependencia con parámetros experimentales como peso molecular, presión, temperatura, etc., que no se han podido explicar adecuadamente.

Algunos conceptos relacionados con la transición vítrea son expuestos en este capítulo, los cuales son herramientas indispensables para el desarrollo de este trabajo, el cual toma como base las teorías de Gibbs-DiMarzio y de Adam-Gibbs.

La teoría de Gibbs-DiMarzio, la primera teoría física de la transición vítrea basada en la mecánica estadística de polímeros, discute el mecanismo molecular que toma lugar en el paso del estado líquido al estado vítreo. Esta teoría es un fundamento para el cálculo de algunas propiedades termodinámicas en equilibrio de los vidrios poliméricos. En la teoría de Adam y Gibbs se han empleado las ideas de Gibbs-DiMarzio para describir la dependencia con la temperatura de la viscosidad y del tiempo de relajación en la transición vítrea.

1.1 EL ESTADO VÍTREO

Desde el punto de vista del comportamiento molecular, el estado vítreo puede tratarse como un estado en el que la movilidad de los segmentos de cadena polimérica está “congelada”. Por ejemplo, si el polímero en el estado elastomérico es enfriado gradualmente, su viscosidad se incrementa y la intensidad del movimiento molecular causada por la difusión de los segmentos disminuye.^[1, 2] Cabe

señalar que los elastómeros (cauchos o hules) tienen la capacidad de deformarse elásticamente en alto grado sin cambiar permanentemente su forma. Se caracterizan por tener un comportamiento combinado de un sólido elástico y un líquido viscoso. La componente viscosa es la responsable del retardo en el reordenamiento de los segmentos de cadena, los cuales se constituyen de unidades repetitivas.

Si la temperatura del polímero en el estado elastomérico disminuye, el estado de equilibrio correspondiente será alcanzado únicamente después de un cierto período de tiempo.^[3] Este período es necesario para que los segmentos de cadena polimérica sean reordenados de manera que ocupen posiciones que correspondan a un nuevo estado de equilibrio. De modo que, la transición del estado elastomérico al vítreo se considera como una serie de procesos de relajación que ocurren a temperaturas $T_g < T$; ^[4] T_g es la temperatura a la cual se presenta esta transición y se conoce como temperatura de transición vítrea.

Cuando la temperatura disminuye, el tiempo de relajación τ se incrementa y a una temperatura suficientemente baja se volverá tan largo que el estado de equilibrio del polímero y la estructura correspondiente prácticamente nunca se alcanzarán. Este estado es el llamado estado vítreo.

Así, el estado vítreo es un estado de equilibrio relativo,^[5] es decir, es un estado metaestable. Un rasgo específico de este estado es que el polímero puede existir en el estado vítreo por un tiempo infinitamente largo. Tal existencia prolongada de los polímeros en el estado de equilibrio relativo se debe probablemente a la presencia en ellos de estructuras moleculares suficientemente estables. El estado vítreo también puede tratarse como un estado condensado exento de cualquier estructura cristalina que se encuentra por debajo de T_g , es un estado amorfo. Desde el punto de vista de la teoría de relajación, el estado vítreo de los polímeros es un estado en el que se cumple que la condición $\omega\tau_j \gg 1$ (donde ω es la frecuencia de la acción periódica en el polímero y τ es el tiempo de relajación) se satisface para todo τ_j asociado con la movilidad de los segmentos de las principales cadenas de macromoléculas.

1.2 LA TRANSICIÓN VÍTREA

Al enfriar un líquido, puede acontecer uno de dos eventos. Puede ocurrir la cristalización en el punto de fusión T_m , o el líquido se “sobreenfría” para temperaturas abajo de T_m formando un vidrio. Estos cambios pueden observarse monitoreando el volumen como una función de la temperatura, y un resultado típico se muestra esquemáticamente en la figura 1.2.^[2]

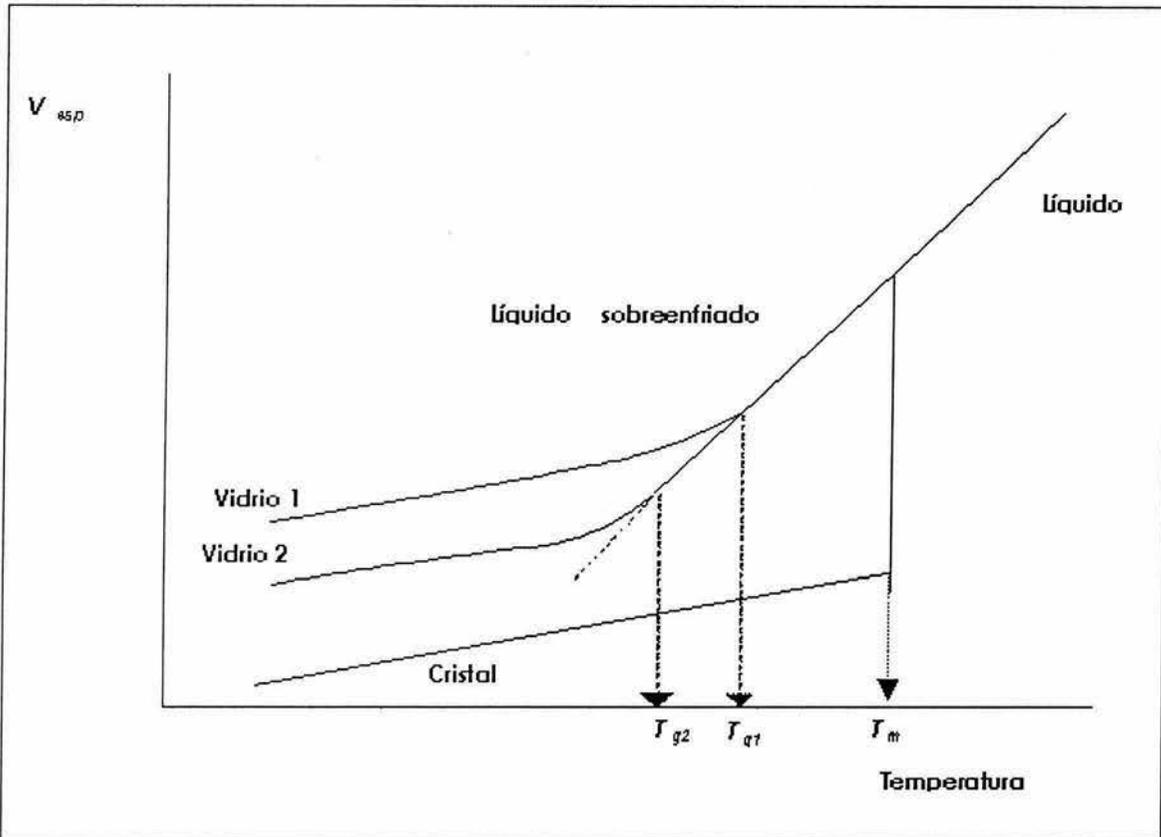


Fig. 1.2 Representación esquemática del volumen específico como una función de la temperatura para un líquido que puede cristalizarse y formar un vidrio. Las propiedades termodinámicas y dinámicas del vidrio dependen de la razón de enfriamiento; el vidrio 2 se formó con una razón de enfriamiento más lenta que el vidrio 1. La temperatura de transición vítrea T_g puede definirse al extrapolar V_{esp} en el estado vidriado atrás de la línea del líquido sobreenfriado. T_g depende de la razón de enfriamiento.^[2]

Algunos líquidos se pueden enfriar temporalmente a temperaturas más bajas que su punto de congelación. Se dice que están sobreenfriados. Esto es debido a que cuando se alcanza la temperatura de fusión (en este caso, de solidificación) las moléculas del líquido están demasiado desordenadas y no tienen la orientación adecuada para alcanzar la estructura cristalina. En consecuencia, puede continuar

descendiendo la temperatura del líquido por debajo del punto de fusión sin que llegue a producirse la solidificación. Un líquido sobreenfriado se encuentra en un estado metaestable, lo que implica un estado fuera del equilibrio, en el que el sistema tiene mayor energía libre que la correspondiente al estado de equilibrio. Dada la inestabilidad de los líquidos sobreenfriados cualquier perturbación, aunque leve, puede provocar que solidifique rápidamente. Basta con que un pequeño número de moléculas se ordenen y alcancen la estructura correcta y se forme un cristal mínimo que sirva como base de la cristalización para que sobre él se acumulen moléculas adicionales y se produzca la solidificación del líquido. Esta perturbación se puede provocar, por ejemplo, por medio de una agitación leve o por la adición de un cristal de la misma sustancia que actúa como semilla de la cristalización. En el momento en que se produce la solidificación del líquido sobreenfriado, se libera energía (el calor latente de solidificación) y aumenta la temperatura hasta alcanzar la temperatura de fusión. A partir de aquí la sustancia se comporta normalmente y sigue desprendiendo energía hasta la solidificación total.

El proceso de cristalización se manifiesta por un cambio abrupto en el volumen a T_m , mientras que la formación vítrea se caracteriza por una ruptura gradual en la pendiente^[4], figura 1.2. La región sobre la que ocurre el cambio de pendiente es denominada temperatura de transición vítrea T_g .^[6] Un comportamiento similar puede exhibirse por otras variables termodinámicas extensivas como la entropía y la entalpía. La transición al estado vítreo ocurre usualmente dentro de cierto intervalo de temperatura. Ésta es una de las diferencias entre la transición vítrea y una transición de fase (como la cristalización). De hecho, en el caso de polímeros, esta comparación no es lo suficientemente convincente puesto que la fusión de polímeros cristalinos no ocurre en un punto, sino dentro de un intervalo de temperaturas de varios grados o varias decenas de grado. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica empleada para estudiar lo que ocurre cuando un polímero es calentado, analiza las transiciones térmicas.

Es común imaginar a la transición vítrea como a un tipo de fusión del polímero, pero esto es incorrecto. Hay muchas diferencias importantes entre la transición vítrea y la fusión. La fusión le ocurre a los polímeros cristalinos, mientras que la transición vítrea ocurre sólo en los polímeros en el estado amorfo. Un polímero a menudo tendrá dominios tanto cristalinos como amorfos, de modo que la muestra exhibirá un punto de fusión T_m y una T_g ; pero las cadenas que funden no son las mismas cadenas que experimentan transición vítrea.

La transición de polímeros del estado elastomérico al estado vítreo y el proceso inverso también ocurre dentro de tal intervalo de temperatura,^[7, 8] pero el proceso es diferente para polímeros amorfos, cristalinos y reticulados, y depende de la rapidez con que se lleve a cabo; es decir, de la razón de enfriamiento, ya que no sigue una trayectoria de equilibrio sino de estados metaestables. Además, también depende de la historia térmica del polímero; es decir, si éste ha experimentado algún proceso previo. El concepto de equilibrio metaestable corresponde al de un estado fuera de equilibrio, que por no ofrecer cambios apreciables durante la observación, tiene atributos de un estado de equilibrio; es decir, que no cambia con el tiempo y tiene todas las propiedades termodinámicas definidas.

Para un tipo de polímeros la transición del estado elastomérico al estado vítreo ocurre dentro de un intervalo de temperatura muy estrecho (283-293 K) comparado^[9] con el intervalo de fusión de algunos polímeros cristalinos, lo cual indica que la transición vítrea es un proceso altamente cooperativo. Esta cooperación de los procesos se debe a la conformación específica de las cadenas poliméricas. Sin embargo, el movimiento molecular altamente cooperativo, el cual es observado en un número de polímeros sobre la transición vítrea, no significa que ésta sea una transición de fase termodinámica.^[10]

Las propiedades físicas de los polímeros en el estado vítreo difieren muy significativamente de aquellos que se encuentran en el estado elastomérico. El límite entre estos estados es precisamente la temperatura de transición vítrea; es la característica más importante de los polímeros amorfos. La temperatura de la transición vítrea también se dice que es la temperatura a la cual la viscosidad del

polímero es de 10^{13} Pa·s,^[2, 11] o también la temperatura arriba de la cual el movimiento de los segmentos de moléculas de polímero comienza a descongelarse. Cabe mencionar que la viscosidad del agua es 10^{-3} Pa·s, de la miel 10^1 Pa·s, del asfalto 10^8 Pa·s y del vidrio 10^{40} Pa·s a temperatura ambiente; la viscosidad de un polímero es relativamente alta.

Por otro lado, el coeficiente de expansión térmica en el estado vítreo es significativamente más pequeño que en los estados líquido y líquido sobreenfriado. La dilatación térmica en los estados cristalino y vítreo es similar; en cada caso la expansión se debe a los cambios en las vibraciones atómicas.

Es importante mencionar también el volumen libre, un concepto empleado en teorías termodinámicas del estado líquido, el cual es visto como el volumen en el cual cada molécula del líquido se mueve en un campo potencial promedio debido a sus vecinos dejando espacios vacíos entre las moléculas.^[12, 13]

1.2.1. Número de Deborah

Un método para analizar el transporte difusivo en polímeros es mediante la definición del número de Deborah. Éste es un número adimensional usado en reología para caracterizar como “fluye” un material. Aún algunos sólidos aparentes “fluyen” si se observan por bastante tiempo. Formalmente, el número de Deborah se define como la razón del tiempo de relajación, caracterizado por la fluidez intrínseca de un material, y la escala de tiempo característica de un experimento (o una simulación computacional) que sondea la respuesta del material,

$$D = \frac{\text{Tiempo de relajación}}{\text{tiempo de observación}}$$

La diferencia entre sólidos y fluidos se define entonces por la magnitud de D . Se ve que el material bajo observación está fluyendo si el tiempo de observación es muy grande, o, a la inversa, si el tiempo de relajación del material es muy pequeño, $D \ll 1$.^[1] Por otro lado, si el tiempo de relajación del material es mayor que el tiempo de observación, el material, para todo propósito práctico, es un sólido,

$D \gg 1$. Obviamente, en la temperatura de la transición vítrea T_g debe corresponder a un valor completamente definido de $D > 1$.

Por ejemplo, el número de Deborah del agua líquida es 10^{12} , de polímeros fundidos 10^0 , del vidrio 10^{30} y de las montañas 10^{60} .

En problemas de diseño industrial, se puede introducir el tiempo de servicio por el tiempo de observación. Por ejemplo, al diseñar un puente de concreto se considera por cuánto tiempo se espera esté el puente en utilidad y entonces se compara este intervalo de tiempo con el tiempo de relajación del concreto.

En el caso de los polímeros, un elevado número de Deborah significa que el flujo es lo bastante fuerte para que el polímero se oriente pronunciadamente en una dirección y se estire.

1.3 EXPANSIÓN TÉRMICA Y CAMBIOS DIFERENCIALES DE ESTADO

Generalmente se considera que los polímeros tienen una razón de expansión térmica constante como función de la temperatura. Esta constancia se presenta en el intervalo de temperatura utilizable $T > T_g$, excepto en un cambio discontinuo en T_g . Esto permite utilizar un solo valor del coeficiente de expansión, como aproximación útil para la mayoría de los cálculos.^[16] Por otra parte, el coeficiente de expansión térmica es siempre menor para la fase vítrea que para la fase elastomérica, y hay una diferencia similar entre las fases elastomérica y visco-fluida. En caso de que el material presente fase cristalina también se exhibe un coeficiente de expansión constante abajo del punto de fusión. Este coeficiente tiene el mismo valor que el correspondiente a la fase vítrea para ese material. Aunque los valores del coeficiente de expansión varían por un orden de magnitud para diferentes tipos de polímeros, a la temperatura de la transición vítrea de cualquiera de ellos, la diferencia entre los coeficientes de la fase vítrea y la fase elastomérica es usualmente un valor constante (regla de Boyer-Simha).^[15]

El coeficiente de expansión térmica para los polímeros es alrededor de cinco veces el de los metales y alrededor de diez veces el de los cerámicos. La gran diferencia en la expansión térmica entre estos materiales a menudo presenta problemas en el diseño cuando se unen materiales diferentes. Son comunes la deformación y la separación de las uniones bajo estas condiciones. Una cosa que pueda ayudar a aliviar el problema es la presencia de aditivos en el polímero. Los aditivos inorgánicos reducirán el coeficiente de expansión térmica del polímero al cual son adheridos y se logra un material resultante más adecuado. Alternativamente, aditivos de materiales orgánicos sirven para incrementar el coeficiente de expansión térmica del polímero al cual son adheridos.^[16]

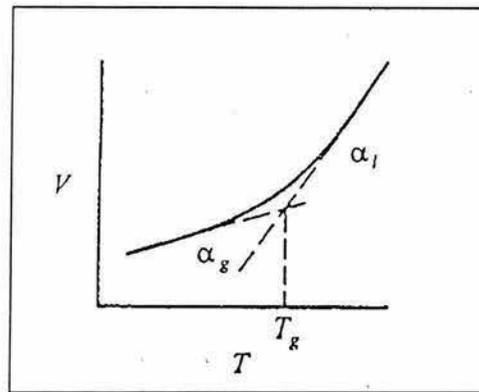


Fig. 1.3 Variación idealizada del volumen V específico como una función de la temperatura.^[17]

La transición vítrea y otras transiciones en polímeros se observan experimentalmente midiendo cualquiera de varias propiedades termodinámicas básicas, físicas, mecánicas, o eléctricas en función de la temperatura. Recuérdese que, en las transiciones de primer orden, tales como fusión y ebullición, hay una discontinuidad en la gráfica volumen-temperatura.^[17] En la transición vítrea, se presenta un cambio en la pendiente de la gráfica de V contra T , tal como ocurre en una transición de fase de segundo orden, figura 1.3. Las dos líneas abajo y arriba de la transición son extrapoladas hasta encontrarse; ese punto es usualmente tomado como T_g .

El coeficiente de expansión térmica, α , se define como

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

donde V es el volumen del material, y α tiene las unidades K^{-1} .

Cuando un líquido sobreenfriado disminuye su temperatura por debajo de T_g , se observa un cambio en el coeficiente de expansión térmica α , de modo que el valor α_l (líquido), que se ubica por arriba de T_g es mayor que α_g (vidrio), el valor de α por debajo de T_g ,^[18] figura 1.3. Los cambios en el volumen juegan una parte significativa en muchas teorías concernientes con las propiedades de los vidrios poliméricos. Es posible considerar que un vidrio polimérico tiene un volumen de exceso empaquetado bajo condiciones específicas y tratar la expansión subsiguiente en temperaturas más altas como la formación de volumen "libre" o de exceso entre las moléculas. En el estado vítreo, por ejemplo a T_g , el volumen puede obtenerse por extrapolación al cero absoluto bajo condiciones en las que el polímero busca su volumen de equilibrio. Si este coeficiente de expansión hipotético pudiera asumirse constante sobre el intervalo requerido de temperaturas entonces el volumen vacío en T_g simplemente sería $\alpha_l T_g$. La estimación significativa del cambio de volumen libre alrededor de T_g es

$$(\alpha_l - \alpha_g)T_g = 0.11, \quad (1.3)$$

regla de Boyer-Simha,^[15] donde α_l y α_g pueden correctamente considerarse independientes de la temperatura. Por otra parte, el coeficiente de expansión térmica de la mayoría de los líquidos no es constante, pero se sabe que cae con la temperatura. La misma ausencia de linealidad^[18] se aplica arriba de T_g .

1.4 LA COMPRESIBILIDAD ISOTÉRMICA

El efecto de un cambio de presión sobre el volumen de un sistema hidrostático cuando se mantiene constante la temperatura se expresa mediante una magnitud llamada compresibilidad isotérmica, que se representa por el símbolo κ_T ,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Las medidas de la compresibilidad isotérmica se realizan de dos modos y por dos razones distintas. Para estudiar transiciones de fase, cambios de estructura cristalina y otros cambios internos de sólidos y líquidos se utilizan instalaciones capaces de someter los sólidos a grandes presiones hidrostáticas a temperatura constante, y de proporcionar valores numéricos de la compresibilidad isotérmica a presiones de aproximadamente un millón de atmósferas. Se trata de medidas estáticas.^[19]

La compresibilidad de un material, como su capacidad calorífica, debe disminuir cuando se pierde el equilibrio con respecto a algún grado de la libertad. Esto es una consecuencia de la pérdida de una contribución^[14] a la fluctuación de volumen media cuadrada, ΔV^2 , la cual determina la compresibilidad isotérmica a través de la relación $\overline{\Delta V^2} = V k T \kappa_T$. El cambio de la compresibilidad en T_g es considerablemente más difícil de determinar^[18] que los cambios en la expansión o el calor específico, por lo que los datos disponibles son pocos.

1.5 RELAJACIONES α , β Y $\alpha\beta$

Usualmente los líquidos sobreenfriados muestran más de un proceso de relajación a temperaturas cercanas de T_g . Para líquidos poliméricos, el proceso de relajación^[3] conocido como el proceso α , es el que tiene tiempos de relajación más largos y microscópicamente hablando corresponde al reacomodo de los segmentos de cadenas. Se trata de un proceso de relajación primario. En $T = T_g$ los movimientos segmentales están congelados (tiempos de relajación mayores a los experimentales) y al aumentar la temperatura, los mecanismos de movimiento producen cambios conformacionales del estado vítreo al líquido sobreenfriado en el que participan varios segmentos de cadenas. La relajación α es un proceso cooperativo que permite que los monómeros fluyan aún y cuando estos pertenezcan a cadenas diferentes.

Los procesos de relajación secundarios ocurren en escalas de tiempo más cortas. Los procesos β pertenecen a este tipo de relajaciones. La relajación β puede entenderse físicamente como

movimientos, reordenamientos (rotacionales o de balance) de pequeños grupos laterales o pequeñas unidades de cadenas principales que ocurren en el intervalo $T < T_g$, en el material vítreo (el líquido está congelado, es un sólido). Este comportamiento contrasta con los cambios conformacionales de la cadena de la espina polimérica^[4, 20] que involucra muchas decenas de átomos, lo cual sucede a temperaturas por arriba de T_g . En la figura 1.5.1, son marcados dos procesos secundarios como los procesos β rápido y β lento.

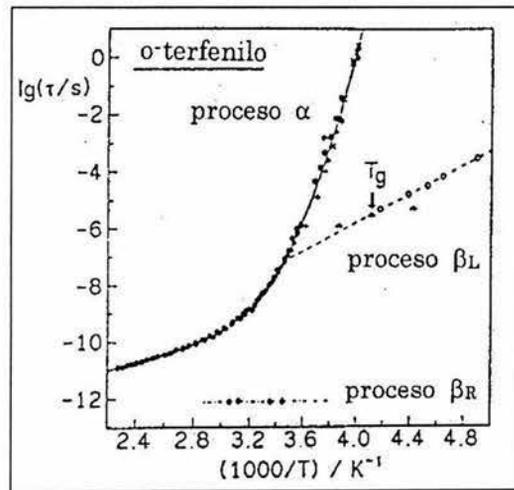


Fig. 1.5.1 Compilación de varios tiempos de relajación medidos para el *o*-terfenilo.^[2] El punto en que coinciden ambos procesos corresponde a la temperatura de entrecruzamiento T_c , que para el *o*-terfenilo es aproximadamente 285 K.

Por ejemplo, en el *o*-terfenilo se cree que el proceso β_L (proceso lento) se debe a la reorientación parcial de las moléculas, figura 1.5.1. Por décadas a este proceso se le llamó simplemente relajación β ; el “lento” se ha agregado para distinguirlo de procesos mucho más rápidos. Uno de estos procesos, designado como proceso β_R en la figura 1.5.1, se ha pensado que es un proceso de cajas anarmónicas colectivas complejas. El proceso β_L se conoce también como proceso Johari-Goldstein.^[21, 22]

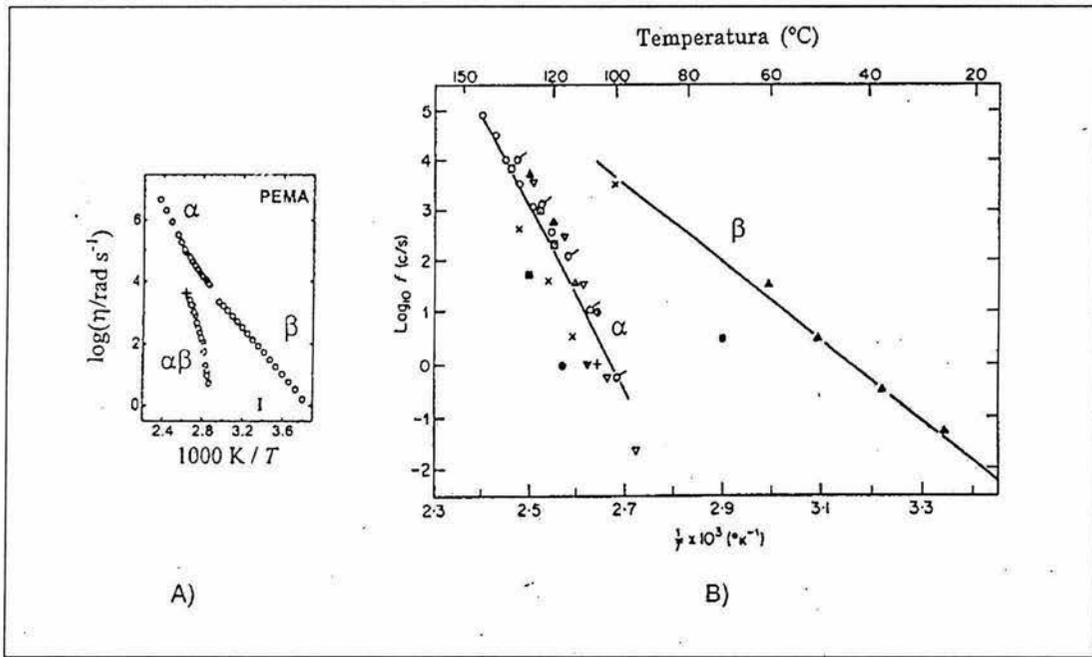


Fig. 1.5.2 Transición vítrea dinámica. A) Trazos dieléctricos de las transiciones dinámicas en un diagrama de Arrhenius del polimetilmetacrilato PEMA. La región denotada como $\alpha\beta$ es el proceso cooperativo $\alpha\beta$, α es el proceso α de alta temperatura, y β el proceso local Johari-Goldstein.^[10] La temperatura de entrecruzamiento T_c se localiza en el punto en que la relajación α da paso a la $\alpha\beta$. B) Dependencia de la frecuencia de α y β para el poliestireno PS.^[12] Al extrapolar los datos experimentales de cada una de las relajaciones se encuentra un valor aproximado de la temperatura de entrecruzamiento: para el PEMA es 417 K y para PS es 430 K

Otro tipo de relajación es la superposición de las relajaciones α y β ; es decir, la relajación $\alpha\beta$, figura 1.5.2. La transición de α a $\alpha\beta$ se conoce como región de entrecruzamiento, la cual se caracteriza por la temperatura T_c . Los procesos involucrados^[10, 12] en la relajación $\alpha\beta$ se presentan en el líquido sobreenfriado, en temperaturas localizadas en el intervalo $T_g < T < T_c$. El entrecruzamiento dinámico juega un papel central en las discusiones de la transición vítrea.

1.6 LA VISCOSIDAD COMO FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

La viscosidad de un líquido es una medida macroscópica de su resistencia a fluir. Cuando la temperatura es alta, la viscosidad es muy baja y las moléculas pueden moverse incluso sin fuerzas externas y, si se aplica una fuerza, éstas fluyen prácticamente sin que ocurra deformación elástica. Conforme disminuye la temperatura, se incrementa la viscosidad y ya no se mueven tan fácilmente los

segmentos moleculares.^[11, 23] A medida que continúa disminuyendo la temperatura, la viscosidad se hace tan alta que sólo es posible el movimiento muy localizado de pequeños grupos moleculares.^[6, 24] Los líquidos sobreenfriados cerca de T_g fluyen más lentamente y se comportan como sólidos para muchos propósitos. Líquidos tales como el agua, el benceno y el etanol tienen viscosidades cerca de 10^{-2} Pa·s a temperatura ambiente; muy pequeñas. La escala de tiempo para el movimiento molecular se incrementa dramáticamente cuando un líquido sobreenfriado disminuye su temperatura hacia T_g .

Los líquidos de formación vítrea se comportan de dos maneras diferentes. Es por ello que se denotan como líquidos “fuertes” y líquidos “frágiles”.^[25, 40] Una distinción entre estos tipos de líquidos se relaciona con la dependencia de la viscosidad con la temperatura^[26]. Para vidrios frágiles la viscosidad de estos líquidos cambia muy rápidamente en la región de la temperatura de la transición vítrea, como se observa en la figura 1.6. Para describir esta distinción será necesario explicar antes en que consiste la relación de Arrhenius.

La expresión de Arrhenius $\rho = \rho_0 \exp(-E_{act}/kT)$ es una relación obtenida originalmente a partir de consideraciones termodinámicas, la cual explica el comportamiento en función de la temperatura de alguna propiedad, reacciones químicas y procesos biológicos. La velocidad de las reacciones químicas aumenta notablemente con la temperatura, en una relación proporcional a la concentración de moléculas activadas. La energía de activación es la cantidad de energía requerida para garantizar que ocurra una reacción.^[17, 27] A temperatura constante cuanto mayor es la energía de activación, más pequeña será la constante de velocidad y por lo tanto más lenta será la velocidad de reacción. Por el contrario velocidades de reacción rápida tendrán una energía de activación pequeña. En un diagrama Arrhenius se observa que el logaritmo de la propiedad a analizar contra el inverso de la temperatura es una línea recta.

La figura 1.6 muestra el logaritmo de la viscosidad como una función de la temperatura para tres líquidos sobreenfriados. Estos tienen diferentes dependencias de la temperatura a medida que la temperatura está próxima a T_g . Los líquidos fuertes tales como SiO_2 obedecen con exactitud un

comportamiento Arrhenius sobre un intervalo de temperatura; es decir, muestran un proceso de relajación Arrhenius, y tiene estructuras de red tridimensional de enlaces covalentes.^[4, 26]

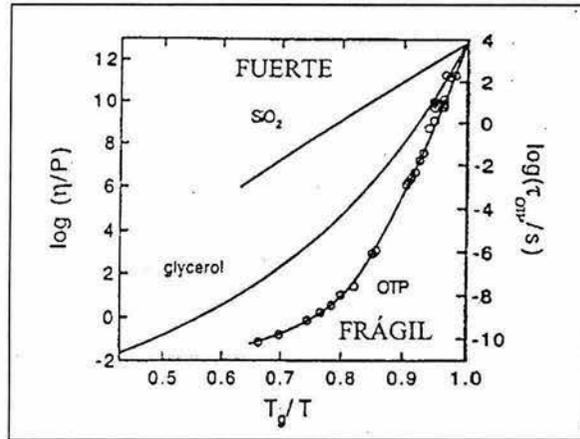


Fig. 1.6 La viscosidad como una función de la temperatura recíproca reducida T_g/T para tres líquidos: S_1O_2 , glicerol y o-terfenilo. Es característica de los líquidos *fuertes* una dependencia de la temperatura Arrhenius cercana a los tiempos de relajación y a la viscosidad, mientras que los líquidos *frágiles* muestran un comportamiento bastante alejado de Arrhenius.^[2]

Los líquidos frágiles, como el o-terfenilo (materiales orgánicos), muestran desviaciones del comportamiento Arrhenius; además consisten de moléculas que interactúan a través de interacciones no-covalentes y no direccionales (fuerzas de dispersión).

La temperatura vítrea “cuasiestática” T_g es entendida como la temperatura bajo la cual los tiempos de relajación molecular son demasiado largos para permitir el establecimiento del equilibrio durante experimentos más lentos.

Se entiende que este gran incremento en los tiempos de relajación dependientes del enfriamiento en un sistema en la vecindad de su temperatura vítrea está asociado con la disminución de valores muy pequeños en el número de configuraciones disponibles para el sistema en esta región. Esta escasez de configuraciones se manifiesta en la pequeñez de la entropía de equilibrio cerca de la temperatura vítrea. Kauzmann notó que las extrapolaciones de gráficas de datos en equilibrio, obtenidas por arriba de la temperatura vítrea, para temperaturas por debajo de la temperatura vítrea producen la “catástrofe” termodinámica^[28] de obtener entropías configuracionales negativas. Se

reconoció más adelante que, entre estas catástrofes, la catástrofe de la entropía fue la paradoja fundamental que requería solución, ya que se encontraba siempre en extrapolaciones a temperaturas más bajas. Además, parece ser que esto ocurre siempre alrededor de 50°C abajo de la temperatura vítrea. En esta conexión, es de gran interés que la ecuación Williams-Landel-Ferry (ver sección 1.8) produzca tiempos de relajación infinitos alrededor de 50°C (actualmente 51.6°C) abajo de la temperatura vítrea.

1.7 ECUACIÓN DE VOGEL-TAMMANN-FULCHER

Aunque ha habido muchas pruebas para comprender la naturaleza de la transición vítrea, no hay aún una teoría propuesta que capture todos los rasgos salientes de este fenómeno. Debido a que las transiciones vítreas ocurren en casi toda clase de líquidos, cualquier teoría completa debe considerar los fenómenos relacionados vistos en todos los materiales. Sin embargo, la naturaleza precisa de algunos de estos fenómenos no es clara. Por ejemplo, se ha notado que la viscosidad, o cualquier amplia variedad de tiempos de relajación, se reporta extremadamente grande cuando la temperatura disminuye.^[25, 29, 30]

La dependencia de la temperatura de los tiempos de relajación o la viscosidad para líquidos sobreenfriados cuando se aproximan a la temperatura de la transición vítrea, es descrita por la ecuación Vogel-Tammann-Fulcher (VTF),

$$\tau = \tau_s \exp\left(\frac{B}{T - T_s}\right). \quad (1.7)$$

Esta expresión provee una descripción excelente del comportamiento de los líquidos más viscosos sobre intervalos considerables de temperatura y viscosidad por arriba y no demasiado cerca de T_g .^[14]

El tiempo τ_s es un tiempo de relajación referencial y las cantidades B y T_s son dos parámetros independientes considerados no negativos. En particular, T_s corresponde a la temperatura a la cual τ es infinito, implicando la imposibilidad física de cambios conformacionales en el sólido.^[31, 32]

Cuando $T_g = 0$, resulta familiar la ecuación de Arrhenius, $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$. En este caso la constante B es igual a E/k , donde E es la barrera de activación. Cuando $T_g > 0$, la dependencia de la temperatura no es Arrhenius, y el tiempo de relajación se predice infinito en T_g . A cualquier temperatura dada, un proceso de relajación no Arrhenius puede caracterizarse por una energía de activación aparente ($= k[d(\ln \tau)/d(1/T)]$). A partir de la ecuación VTF es posible obtener la relación Williams-Landel-Ferry (WLF).

Muchas de las teorías iniciales postularon una transición de fase de segundo orden cerca de T_∞ o T_K . Entre estas fueron teorías del volumen libre las que dividieron al líquido sobreenfriado en regiones tipo sólido y tipo líquido.^[33, 34] En tales modelos, el intercambio libre de volumen entre átomos tipo líquido es el responsable de las propiedades del fluido. A bajas temperaturas, una falta de volumen libre conduce a agrandar las regiones tipo sólido. En estos modelos, la transición vítrea ocurre cuando las regiones tipo sólido abarcan la muestra entera (es decir, el umbral de percolación). En una teoría opuesta, apropiada para polímeros, se pronosticó que ocurriera una transición de fase de segundo orden cuando el número de sitios ocupados en una red se volviera lo suficientemente grande y la entropía configuracional desapareciera.^[35] La teoría de Adams y Gibbs explica entonces la dependencia de la temperatura del comportamiento de relajación en líquidos de formación vítrea en términos de la variación de la temperatura del tamaño de “las regiones de reordenamientos cooperativos”.^[28]

Otra teoría con transiciones de fase a baja temperatura calcula el número y tipos de reordenamientos necesarios para producir un comportamiento de fluido macroscópico en un líquido elaborado de láminas muy largas y grandes. Se obtiene una ley VTF para tiempos de relajación calculando el movimiento cooperativo de las varillas en un anillo grande. Todavía otras aproximaciones se concentran en la dependencia del tiempo de relajación pero juntan esto con una transición de fase subyacente debajo de T_g .^[36, 37] Aquí se discute una transición termodinámica a T_∞ .

haciendo una analogía con el problema espín-vidrio donde es conocido que existe una auténtica transición de fase de segundo orden. Usando ideas escalonadas para la dinámica cerca de la transición vítrea, se discute que ocurre una transición vítrea de primer orden aleatoria a bajas temperaturas, la fase sobreenfriada esta compuesta de racimos vítreos separados por paredes del dominio.

1.8 TEORÍA DE VOLUMEN LIBRE. ECUACIÓN DE WILLIAM-LANDEL-FERRY

Una definición de volumen libre frecuentemente usada en el estudio de los polímeros es aquella empleada por Doolittle

$$V_f = V_e - V_{oc}$$

donde v_f es el volumen libre por gr, v_e es el volumen específico medido del polímero a temperatura T , y v_{oc} el volumen ocupado, valor tomado como el valor de v_e extrapolado a 0°K y considerado una constante independiente de la temperatura, en los estudios de Doolittle. Esta definición asume que v_f debe tender a cero cuando la temperatura tiende al cero absoluto, y que el incremento de v_e con la temperatura, debido a la expansión térmica, está asociada enteramente con el incremento de v_f .

Doolittle encontró que la viscosidad de flujo de líquidos de hidrocarbano de bajo peso molecular pueden representarse por una ecuación empírica que con la ayuda del volumen libre^[38, 39] puede escribirse en la forma siguiente

$$\eta = A \exp(B/f) \quad (1.8.1)$$

donde A y B son constantes, $f = v_f / v_e$ es la fracción de volumen libre. Como v_f , f debe depender de variables como la temperatura y presión externa.

En el caso de muchos líquidos, la viscosidad a temperaturas mayores a T_g es en gran parte dependiente del volumen, y la relación entre viscosidad y temperatura puede expresarse a través de la ecuación de volumen libre de Doolittle.

Una definición alternativa y ampliamente usada del volumen libre de un vidrio polimérico, proviene del importante trabajo desarrollado por Williams et al^[41]. Este trabajo relaciona los tiempos de relajación (o viscosidad) a una temperatura T con una temperatura de referencia (usualmente T_g). Permite racionalizar el comportamiento viscoelástico y mecánico dependiente de tiempo de materiales poliméricos cercanos a su temperatura de transición. La relación empírica desarrollada por William, Landel y Ferry (la ecuación WLF) proporciona a_T , la razón de los tiempos de relajación a una temperatura T con la temperatura de transición T_g para un polímero en un intervalo de temperatura T_g a T_g+273K para cualquier relajación mecánica. La ecuación WLF se representa de la manera siguiente

$$\log \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = \log a_T = \frac{-c_1(T-T_g)}{c_2 + T-T_g} \quad (1.8.2)$$

en la cual T_g es la referencia de la temperatura vítrea y c_1 y c_2 son constantes del material dependientes del valor elegido para T_g . Esta ecuación, con algunas variaciones, generalmente da una buena representación de un intervalo amplio de resultados experimentales y puede demostrarse que es equivalente a la ecuación de Doolittle. De hecho, una importante consecuencia de la ecuación de Doolittle es que ésta provee una base teórica para la ecuación de William-Landel-Ferry.^[41]

La viscosidad de un líquido puede expresarse en términos de la ecuación de Doolittle

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B}{f} = \ln A + B \frac{V_{oc}}{V_f}$$

Sin apreciable pérdida de exactitud V_f/V_{oc} puede ser remplazado por V_f/V_e el volumen libre fraccional (f) para temperaturas más grandes que T_g . La expresión de Doolittle puede reorganizarse para dar la proporción de las viscosidades en alguna temperatura T arriba de T_g .

$$\ln \frac{\eta}{\eta_g} = \ln a_T = B \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_g} \right)$$

donde f , f_g son los volúmenes libres fraccionales en la temperatura T y el estado vítreo respectivamente. Además, la viscosidad es una cantidad dependiente del tiempo.^[42]

$$\ln \frac{\eta}{\eta_g} = \ln a_T = \ln \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)},$$

Las funciones $\tau(T)$ y $\tau(T_g)$ son como los tiempos de relajación promedio a las temperaturas T y T_g respectivamente.

Al suponer que $f(T)$ se incrementa linealmente con la temperatura de acuerdo con

$$f(T) = f(T_g) + \Delta\alpha(T - T_g),$$

donde $\Delta\alpha$ tiene las dimensiones del coeficiente de expansión térmica, se tiene que

$$\log a_T = -\frac{B}{2.303f_g} \left(\frac{T - T_g}{f_g/\Delta\alpha + (T - T_g)} \right). \quad (1.8.3)$$

Esta ecuación puede identificarse con la expresión 1.8.2 si $c_1 = B/2.303f_g$ y $c_2 = f_g/\Delta\alpha$. Los valores de las constantes varían de acuerdo al polímero a evaluar.

1.9 TEORÍA DE ADAM-GIBBS

Las cadenas poliméricas tienen tres propiedades básicas: i) El peso molecular y la distribución de peso molecular, ii) la conformación de cadenas en el espacio y iii) la configuración de la cadena. La conformación se refiere a los diferentes arreglos de átomos y sustituyentes de la cadena causados por rotaciones sobre enlaces simples.^[17] Una configuración, en cambio, denota un arreglo estereoquímico de átomos; es decir, se refiere a la organización de los átomos a lo largo de la cadena.^[17] (La configuración también se conoce como microestructura.) A diferencia de la conformación, la configuración de una cadena polimérica no puede alterarse sin la ruptura de enlaces químicos.^[27] Sin embargo, a pesar de que los significados de ambos términos son muy diferentes, algunos autores los utilizan en forma indistinta. Es por ello, que en este trabajo a fin de respetar la notación original empleada por los autores consultados, también ambos conceptos se usan en forma

indistinta pero cabe aclarar que nos referimos única y exclusivamente al arreglo geométrico en la cadena polimérica; es decir, a la conformación.

Adam y Gibbs han utilizado las ideas de la teoría de Gibbs-DiMarzio para describir la dependencia de la temperatura del tiempo de relajación en la transición vítrea. La teoría de Adam-Gibbs es una teoría de tipo mecánico estadístico que explica la dependencia del coeficiente de relajación en los líquidos de formación vítrea con la temperatura. En esta teoría se relaciona la variación de la temperatura con el tamaño de la región de reordenamiento cooperativo.^[20, 28] Las propiedades de transporte en los líquidos, difusión y viscosidad, son manifestaciones de los movimientos cooperativos de los átomos o moléculas. Esta región que “reorganiza cooperativamente” es la unidad más pequeña que puede experimentar una transición a una nueva configuración sin cambios configuracionales simultáneos en o fuera de su frontera y su tamaño queda determinado por las restricciones en los líquidos de formación vítrea y se expresa en términos de su entropía configuracional.

A una temperatura T corresponde un cierto tamaño mínimo de una región del espacio de las fases accesible a movimientos cooperativos que conducen a una configuración diferente del sistema bajo el efecto de una fluctuación de energía (entalpía).

Para que ocurra un cambio configuracional debe existir un tamaño mínimo z^* y solamente los elementos que contienen al menos z^* moléculas tiene probabilidades de transición no nulas.

Adam y Gibbs han mostrado que la probabilidad de la transición promedio es de la manera siguiente

$$W(T) = \bar{A} \exp(-z^* \Delta\mu/kT), \quad (1.9.1)$$

donde \bar{A} es el nuevo factor de frecuencia que es independiente de la temperatura, aproximadamente, y $\Delta\mu$ representa el cambio de la energía potencial por molécula.

Este resultado significa que la mayoría de las transiciones se producen cuando el tamaño es ligeramente superior a z^* . Este tamaño crítico z^* de la región cooperativa puede ser relacionado con la entropía configuracional molar S_c (es característica del material) del sistema mediante la relación

$$z^* = N_A s_c^* / S_c,$$

donde N es el número de Avogadro y s_c^* es la entropía configuracional crítica que no puede ser inferior al valor $k \ln 2$, porque al menos deben existir dos configuraciones para z^* .

La ecuación 1.9.1 exhibe explícitamente la dependencia de la probabilidad de transición en la entropía configuracional del líquido de formación vítrea. Su derivación se basa esencialmente en la hipótesis de subsistemas independientes y equivalentes, es decir, en la premisa de la débil interacción de una región cooperativa con su ambiente.

Dado que el tiempo de relajación de un sistema $\tau(T)$ está recíprocamente relacionado con la probabilidad de transición

$$\tau(T) = \frac{1}{\overline{W}(T)}, \quad (1.9.2)$$

el factor de cambio de temperatura a_T , usado en la relación WLF, puede expresarse como

$$\log a_T = \log \frac{W(T_s)}{W(T)}. \quad (1.9.3)$$

De las relaciones anteriores se llega a la expresión siguiente

$$\log a_T = 2.303 \left(\frac{\Delta \mu s_c^*}{k} \right) \left[\frac{1}{T_s S_c(T_s)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right] \quad (1.9.4)$$

donde T_s es la temperatura de referencia y S_c es la entropía configuracional.

La teoría de Adam y Gibbs provee una aproximación alternativa al desarrollo de las expresiones tipo WLF para dar cuenta del comportamiento observado de los polímeros cerca de la temperatura de transición vítrea.^[28]

En la teoría de la entropía configuracional, la viscosidad η de un líquido que se aproxima a la vitrificación se determina tanto por su temperatura T y por S_c .^[43, 44] Ésta última disminuye cada vez más rápidamente en el enfriamiento, aproximándose a cero cuando $T > 0$ K. Adam y Gibbs ampliaron la teoría de Gibbs y DiMarzio a los líquidos no poliméricos y, en consecuencia, la viscosidad η y el

tiempo de relajación τ de un líquido, molecular o polimérico, están relacionados con su entropía configuracional S_c por

$$\tau, \quad \text{ó} \quad \eta = A \exp\left(-\frac{\Delta\mu_s^*}{kTS_c}\right) \quad (1.9.5)$$

donde A es una constante característica del líquido en cuestión y k es la constante de Boltzmann.^[45]

Alternativamente este resultado se expresa como

$$\eta = A \exp\left(-\frac{z^* \Delta\mu}{RT}\right). \quad (1.9.6)$$

Un leve cambio en S_c puede llevar a grandes cambios en η , de manera que la viscosidad (tiempo de relajación τ) depende de S_c por una ley exponencial. La teoría de Adam-Gibbs provee una descripción satisfactoria del cambio de la viscosidad del movimiento segmental y de la temperatura de la transición vítrea de regiones amorfas.

1.10 TÉRMINOS: CALOR ESPECÍFICO CONFIGURACIONAL Y CALOR ESPECÍFICO DE EXCESO

Hay diferentes entropías y calores específicos de acuerdo a sus propiedades. Las distinciones entre propiedades configuracional y de exceso son las siguientes.^[10]

- El término “propiedades configuracionales” se refiere a la diferencia entre el líquido y el cristal:

$$\Delta C_p(\text{conf}) = C_p^{\text{líquido}} - C_p^{\text{cristal}}, \quad S_c = \int \frac{\Delta C_p(\text{conf})}{T} dT$$

Para uso por debajo de T_g , las propiedades del líquido deben extrapolarse a bajas temperaturas. Esta definición es más o menos formal. La entropía configuracional en T_g esta influenciada por la diferencia de exceso en contribuciones vibracionales entre el cristal y el vidrio.

- El término “propiedades de exceso” se refiere a la diferencia entre el cristal y el vidrio:

$$\Delta C_p(\text{exceso}) = C_p^{\text{vidrio}} - C_p^{\text{cristal}}, \quad S_{\text{exceso}} = \int_{T=0} \frac{\Delta C_p(\text{exceso})}{T} dT,$$

donde $S_{\text{exceso}} = 0$ para $T = 0$. Para el uso de S_{exceso} por arriba de T_g , las propiedades vítreas pueden extrapolarse desde el estado vítreo a temperaturas altas o, alternativamente, pueden tomarse de la parte real de la capacidad calorífica dinámica en la zona vítreo. La diferencia entre las temperaturas $T > T_g$ alternativas proviene de la recuperación de la entropía del estado vítreo y es pequeña cerca de T_g , pero puede volverse grande cerca de la región de entrecruzamiento, usualmente lejos y encima de T_g .

1.11 TEORÍA DE GIBBS-DIMARZIO

La teoría de Gibbs-DiMarzio ha ejercido un fuerte impacto en las investigaciones dedicadas a la descripción del mecanismo molecular en la transición vítreo.

Gibbs y DiMarzio analizaron críticamente las dificultades que surgen en la aproximación cinética del problema de la transición vítreo. En su opinión, el comportamiento anómalo de algunos parámetros termodinámicos en la transición vítreo es una de las dificultades que surgen de esta aproximación. De hecho, Kauzmann señaló que si los parámetros que caracterizan las propiedades termodinámicas medidas por arriba de T_g se extrapolan a la región de temperaturas menores a T_g con el propósito de estudiar el comportamiento del equilibrio en $T < T_g$, se obtienen resultados absurdos como valores negativos de la entropía.

Estos autores mantienen que el concepto de la estructura en equilibrio metaestable de una fase líquida sobreenfriada que resulta de la transición vítreo es una premisa necesaria para el entendimiento de las propiedades dieléctricas y viscoelásticas de los polímeros en esta región. La teoría propuesta por Gibbs y DiMarzio descansa en la aplicación de un modelo de red similar al modelo de red de Meyer-Flory-Huggins. La única diferencia es que Gibbs y DiMarzio sostienen que la rigidez de cadena resulta solamente de la interacción de los fragmentos más cercanos situados a lo largo de la cadena

polimérica. De esta manera, estos autores hacen uso de una aproximación en la que el número de parámetros de energía intramolecular se reduce a uno.^[35]

En ciertos polímeros los átomos no muestran un ordenamiento general (de largo alcance); no hay un arreglo atómico específico que se distribuya por todo el material como lo sería en un patrón reticular cristalino, se tiene entonces un material amorfo. Para describir la manera en que se distribuyen los átomos en un material polimérico, por ejemplo, se emplea un esquema teórico, una representación del hecho al que se le denota modelo red (bidimensional). En una red polimérica, sus puntos, llamados puntos reticulares, siguen un patrón de manera que las inmediaciones de cada punto en la red varían por lo que cada átomo tiene un ordenamiento particular. La mínima división en la red es una celda, la cual posee las mismas características generales de la red en conjunto y solamente puede ocuparse por un átomo o monómero a la vez. El número de átomos vecinos que se encuentran en contacto con otro átomo en particular se denota como Z .^[51]

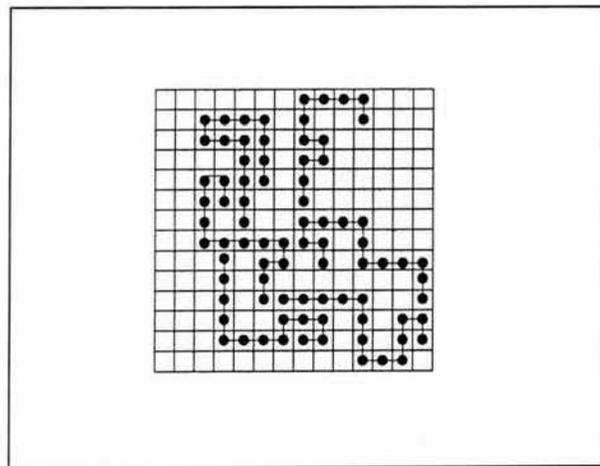


Fig. 1.11.1 El modelo de red de número de coordinación Z es usado para calcular el número de conformaciones de un sistema de n_x moléculas de longitud x cada una.^[46, 47]

Gibbs y DiMarzio consideran un sistema arreglado de n_x cadenas de un polímero lineal, cada una consistente de x unidades monoméricas. El término “monómero” se considera como una cierta unidad estructural capaz de ocupar una posición determinada e individual en la red. Cualquier conformación de cadena es posible en la red, cuyos puntos no exceden del tamaño unitario. En la red

hay un total de n_0 sitios vacíos y el número de primeros vecinos de cada átomo en la cadena es Z , entonces el número de posibles orientaciones de los enlaces de valencia es $Z - 1$. Hay un total de $m = xn_x + n_0$ sitios. Se supone que la energía $\epsilon_{gauche} - \epsilon_{trans}$ corresponde a una de estas orientaciones, y la energía ϵ_{gauche} corresponde a cada una de las $Z - 2$ orientaciones restantes. La energía intramolecular total, la cual caracteriza la flexibilidad de la cadena, se representa en la forma $E = f\epsilon_{gauche}(x - 2)n_x + (1 - f)\epsilon_{trans}(x - 2)n_x$ donde f es el número de enlaces doblados; es decir, enlaces cuyas orientaciones corresponden a la energía ϵ_{gauche} .^[35]

Las notaciones *gauche* y *trans* denotan la conformación de cadenas en el espacio. *Gauche* es la forma del monómero en la cual los enlaces no saturados se encuentran localizados en el mismo lado de la molécula. En cambio, en la forma *trans* los enlaces no saturados se ubican en lados opuestos de la molécula.

Si ocurre que $n_0 \gg xn_x$ hay muchos espacios vacíos y las cadenas quedan separadas entre sí de manera que no hay interacción entre cadenas. La condición opuesta $n_0 \ll xn_x$ indica pocos espacios vacíos y el sistema involucra interacciones entre cadenas.

Los monómeros pueden flexionarse en ángulos que describen todo un cono de posibilidades, sin embargo, nos limitaremos a una red bidimensional. Los cambios conformacionales están ligados a los flexes o flexiones de cadena. Para que se realice un cambio en la conformación de la cadena polimérica se requiere que el número de estados *gauche* y *trans* cambie en el esqueleto polimérico.

Con respecto a la temperatura, por arriba de T_g , el número de enlaces de cadena en un estado de alta energía (*gauche*) se incrementa con la temperatura dependiendo de la diferencia de energía conformacional. Debajo de T_g , la fracción de enlaces *trans* y *gauche* es constante y la contribución del calor específico es despreciable.^[48]

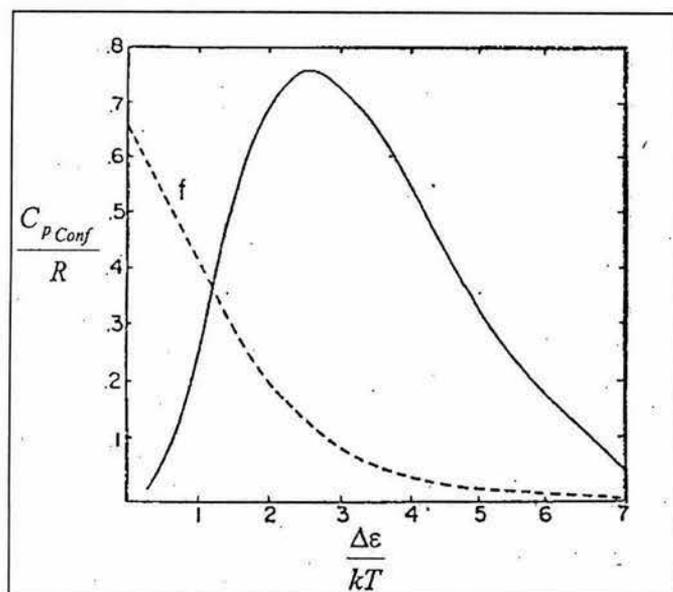


Fig. 1.11.2 El calor específico conformacional (línea continua) para dos modelos de estado (trans, gauche) y la fracción de enlaces f en el estado de alta energía (gauche) como una función de $\Delta\varepsilon / kT$. La diferencia de energía entre trans y gauche es $\Delta\varepsilon$.^[48]

Los monómeros que son primeros y segundos vecinos intercambian posiciones las cuales se relacionan con grados de libertad rotacionales pero también pueden ocupar y desocupar un sitio vacante para volver a su posición original de manera que las cadenas poliméricas ejecutan movimientos de fluctuaciones, lo que queda representado por los cambios en la conformación de las cadenas con el tiempo.

La energía intermolecular (la energía de formación de huecos) proporcional al número de enlaces de van der Waals se determina por la relación $\Theta = Z E_h n_0 \frac{S_x}{2}$ donde E_h es la energía de interacción (la energía de van der Waals) de un par de eslabones adyacentes pero no enlazados químicamente, S_x es una cierta función de Z , x , n_x y n_0 .

Las propiedades termodinámicas de este sistema pueden determinarse al considerar un ensamble canónico de tales sistemas y la función de distribución.^[49] El problema central de la teoría de Gibbs y DiMarzio es encontrar una función de partición configuracional de la cual pueda calcularse la expresión para la entropía configuracional. Gibbs y DiMarzio han intentado resolver la paradoja de

Kauzmann mostrando la existencia de una transición de segundo orden a una temperatura T_2 para la cual la entropía configuracional se anula. Para temperaturas superiores a T_2 dicha entropía tiene valores positivos mientras que para temperaturas inferiores a T_2 la entropía configuracional se anula. Gibbs-DiMarzio proponen la función de partición configuracional, Q , por medio de la cual puede calcularse la expresión para la entropía configuracional. La aplicación de la función de partición supone un estado de equilibrio:

$$Q = \sum_{f, n_x, n_0} W(f_1 n_x, \dots, f_i n_x, \dots, n_0) \exp \left[- \frac{E(f_1 n_x, \dots, f_i n_x, \dots, n_0)}{kT} \right]$$

donde $f_i n_x$ es el número de moléculas en la conformación i , W es el número total de caminos en que las n_x cadenas pueden ser empacadas dentro de $x n_x + n_0$ sitios en la red. Una vez que Q es formulada, la termodinámica estadística provee la entropía:

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, n} + k \ln Q$$

a partir de la cual pueden hacerse todos los cálculos.^[29, 35]

La temperatura T_2 debe depender de la diferencia de energía $\epsilon_{gauche} - \epsilon_{trans}$, de la energía deformación de huecos E_h y de la masa molecular del polímero. El parámetro $\epsilon_{gauche} - \epsilon_{trans}$ caracteriza la rigidez de la cadena polimérica; para cadenas rígidas este valor es siempre más grande que para cadenas flexibles. A altas temperaturas hay muchas maneras de que las moléculas se empaqueten en la fase amorfa. En estas temperaturas no hay ninguna conformación preferente sobre las otras. Cuando el polímero es enfriado, ocurren dos procesos: (1) las conformaciones moleculares de baja energía comienzan a predominar (f disminuye), lo cual hace a las cadenas más rígidas; (2) el volumen disminuye (n_0 decrece, lo cual equivale a una disminución del volumen libre).

1.12 TEORÍA DE GIBBS-DIMARZIO-DOWELL

La teoría de DiMarzio-Dowell incorpora vibraciones de red a la teoría configuracional de los vidrios de Gibbs-DiMarzio.

La entropía configuracional de DiMarzio y Dowell se debe a dos contribuciones independientes entre sí: los sitios vacíos en la red y la conformación de las cadenas poliméricas.

La contribución exacta a la entropía correspondiente a los sitios vacíos en el modelo de red tiene la forma^[50, 51]

$$\frac{S(n_0)}{k} = xn_x \left\{ -\frac{v_0}{v_x} \ln S_0 + \frac{z-2}{2v_x} \ln \frac{v_0}{S_0} - \frac{1}{x} \ln S_x + \frac{1}{x} \ln \left\{ \frac{1}{2} [(z-2)x + 2](z-1) \right\} \right\}, \quad (1.12.1)$$

donde v_0 denota el volumen libre. Este resultado fue presentado por DiMarzio-Dowell en el año 1979.

Cabe mencionar que mediante una serie de aproximaciones^[52] entre las cuales $\frac{v_0}{S_0} \approx \frac{z-2}{z}$ y la

suposición de que $\frac{z-2}{z} \approx 1$, la ecuación 1.12.1 puede compactarse. Ésta última condición es utilizada

por DiMarzio-Dowell al suponer que $z \gg 2$, sin que esto corresponda a una situación física. Es por ello que la ecuación 1.12.1 se modifica en la forma

$$S(n_0) = R \left\{ -v_0(T) \ln v_0 \right\}, \quad (1.12.2)$$

siendo ésta es la forma más compacta con la cual se puede presentar $S(n_0)$, en donde $R = kxn_x$.

Por otro parte, la entropía debida a los cambios configuracionales resulta ser

$$\frac{S(f)}{k} = n_x(x-2) [f \ln(z-2) - f \ln f - (1-f) \ln(1-f)]. \quad (1.12.3)$$

Este resultado se obtiene al analizar la parte correspondiente a los modos distintos en que se pueden acomodar las cadenas con dobles y a los sitios posibles para colocar un monómero que tenga doblez en la red. Aplicando la ecuación de Boltzmann al número de formas o arreglos posibles en que se distribuyen los dobles se obtiene $S(f)$ donde f es la fracción de dobles en el sistema y tiene la forma

$$f(T) = \frac{(z-2)e^{-\Delta\varepsilon/kT}}{1+(z-2)e^{-\Delta\varepsilon/kT}}. \quad (1.12.4)$$

La función f se conoce a partir de la diferenciación de la función de energía libre de Helmholtz.

DiMarzio-Dowell incorporan dentro de la teoría de la entropía configuracional de Gibbs-DiMarzio, la contribución a la entropía de las vibraciones entre elementos de la red, es por ello que la entropía configuracional se agrega a la correspondiente entropía de un sólido ideal.^[51, 53]

Estos autores sugieren que la ecuación del calor específico configuracional adquiera la forma

$$\Delta C_p(T) = R \left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT} \right)^2 f(1-f) + 4RT\Delta\alpha(1-4.17T\Delta\alpha) + 0.5T\Delta\alpha C_p(T_g). \quad (1.12.5)$$

La variación del calor específico a presión constante consiste de tres partes. La primera parte es un término configuracional que proviene de los cambios de forma de las moléculas involucrando la diferencia de energía relativa $\Delta\varepsilon$ a la configuración preferente y a la fracción de dobleces f . La segunda parte es una contribución dada por el cambio de volumen. El número de flexes por unidad monomérica se estima examinando la estructura química. Los enlaces se cuentan como flexibles cuando un enlace permite una rotación alrededor de él mismo y tal rotación resulta en un cambio en la forma de la cadena. Finalmente hay una contribución vibracional que proviene del cambio de las constantes de fuerza (o frecuencias características) con la temperatura.

CAPÍTULO 2

MODELO DEL EFECTO CINÉTICO EN VIDRIOS Y CÁLCULO DEL CALOR ESPECÍFICO A PRESIÓN CONSTANTE

El modelo teórico de Gibbs y DiMarzio tan sólo considera los efectos de tipo configuracional en la red polimérica: volumen libre y flexiones de cadenas. En otras palabras, únicamente toma en cuenta el comportamiento del sólido amorfo, no considera la conducta del líquido. Es por ello, que se propone un modelo que incluya, además de la entropía configuracional, una contribución de tipo traslacional para complementar el modelo de Gibbs-DiMarzio. Con este nuevo modelo se calcula el calor específico a presión constante de un polímero en particular, poliestireno atáctico en este caso, y se compara con los resultados presentados en la literatura.

2.1 EFECTO CINÉTICO

Una de las aproximaciones más útiles para el análisis de la transición vítrea es el uso del concepto de volumen libre que es el espacio que no está ocupado por moléculas poliméricas en una muestra sólida o líquida; es decir, es el “espacio vacío” entre moléculas. El volumen libre usualmente se utiliza para proporcionar parámetros como la viscosidad (η), difusividad (D) y la movilidad $\left(\frac{D}{kT}\right)$. Sin embargo, no se ha utilizado para caracterizar la contribución de energía cinética de un grupo de moléculas que pueden desplazarse gracias a los espacios vacíos. Este efecto es el que se discute a continuación.

El movimiento molecular en el estado volumétrico o de bulto depende de la presencia de huecos o sitios vacíos.^[38, 39] Cuando una molécula se mueve dentro de un hueco, éste intercambia lugares con la molécula como indica el movimiento ilustrado en la figura 2.1. En materiales reales, esto debe considerarse en tres dimensiones. Por cada celda hay una partícula en movimiento y lo que se observa

globalmente es que un hueco se comporta como una “partícula virtual” de la misma manera, como si fuera una partícula libre. Al intercambiar lugares con las moléculas parece que es el hueco quien avanza por la red como lo haría una partícula libre.

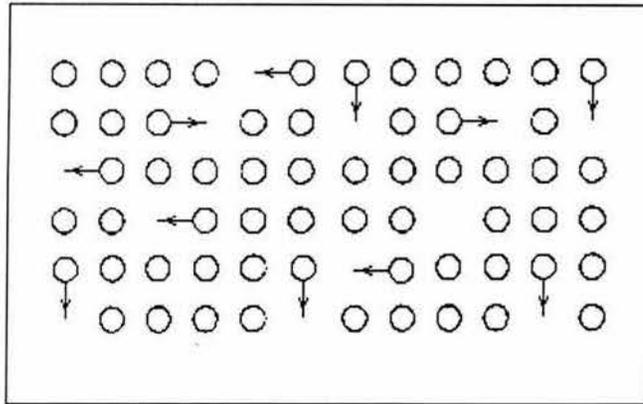


Fig. 2.1 Una red cuasicristalina exhibiendo localidades vacías. El número total de estos sitios vacíos es n_0 . Los círculos representan moléculas y la flecha indica el movimiento molecular; es decir, el efecto cinético de un grupo de moléculas.^[17]

El punto importante es que el movimiento molecular no puede tomar lugar sin la presencia de huecos. Estos huecos, en conjunto, son llamados volumen libre. Hay volumen libre congelado, pero abajo de la temperatura de transición vítrea T_g . Para $T > T_g$ todo volumen libre o celda libre induce movimiento en los alrededores independientemente de que sea un movimiento producido por reordenación cooperativa. En todo caso, si hay un tiempo de retraso para ocupar una celda vacía, no todas las celdas contribuyen en forma simultánea al efecto cinético. Hay un factor que modifica al efecto cinético y depende de T .

En un trabajo anterior de Glarum se ha considerado el efecto traslacional de las moléculas debido a la presencia de huecos. Glarum,^[55] introduce el *modelo de difusión de defectos* para describir detalles espaciales de la organización intermolecular en un líquido de formación vítrea. Su modelo describe básicamente un sistema en el cual la reorientación de una molécula es más probable inmediatamente después de que uno de sus vecinos ha relajado en un tiempo arbitrario. Un defecto es un sitio con una densidad local baja, es decir, una concentración de volumen libre correspondiente a

un sitio con gran movilidad local. Cuando el defecto, por medio de fluctuaciones, alcanza una molécula, ésta relaja más fácilmente que de otra forma debido a que el volumen aumentado disponible permite que la reorientación ocurra más rápidamente. El volumen libre no está distribuido homogéneamente y por lo tanto, hay un coeficiente de difusión de los defectos.

Glarum plantea el movimiento en conjunto de varios sitios vacíos contiguos para que se dé un reordenamiento molecular. Sin embargo, como una buena aproximación, se puede suponer la traslación de huecos en forma individual. Una hipótesis de este tipo sugiere que el número de sitios vacíos sea igual al número de moléculas que han de desplazarse; esto se traduciría en una entropía traslacional ideal $(S_{tras})_{ideal}$.

La propuesta de Glarum coincide con una contribución traslacional pero no considera una entropía traslacional.

2.2 MODELO DEL EFECTO CINÉTICO EN VIDRIOS DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA MECÁNICA ESTADÍSTICA

Además de considerar en el modelo de red de Gibbs y DiMarzio^[35] las energías intramolecular e intermolecular, se propone, en este trabajo, tomar en cuenta los cambios de posición de las unidades de cadena; es decir, considerar un efecto de tipo cinético.

Gibbs y DiMarzio^[35], en su modelo de red, suponen n_0 sitios vacíos. Sin embargo, con el objeto de establecer el efecto cinético propuesto, se plantea la hipótesis de que en un material amorfo al existir n_0 huecos hay n_0 partículas o monómeros que pueden moverse intercambiando espacios vacíos. Las partículas entran y salen de dichos sitios vacíos simulándose el movimiento y traslado de huecos. Este comportamiento se concibe como el movimiento de un número n_0 de moléculas libres en la red. A este comportamiento se asocia un efecto *traslacional* con una energía cinética $\frac{1}{2}mv^2$ por molécula.

Por lo tanto, la energía cinética de traslación posible es $\frac{1}{2}mv^2n_0$ al considerar todas las partículas que intercambian el espacio disponible.

La teoría de Gibbs y DiMarzio provee una base para la predicción de las propiedades termodinámicas en equilibrio de los vidrios poliméricos. Sin embargo, en su trabajo^[35] se describe una ecuación para el calor específico configuracional basada únicamente en la contribución del volumen libre de la red y las rotaciones de las flexiones en la cadena polimérica. Dicha ecuación describe tan solo el comportamiento del sólido amorfo (vidrio), como se verá más adelante, no explica cómo se comporta el líquido y no ajusta a los datos experimentales.

En cambio, nuestra propuesta consiste en agregar grados de libertad traslacionales en un modelo donde se han tomado en cuenta los grados de libertad rotacionales y los huecos en la red; de manera que en el sólido amorfo los grados de libertad traslacionales se agregan a las vibraciones, a rotaciones, flexes y a efectos de volumen libre. Dicho de otro modo se pretende agregar una contribución (efecto) traslacional al calor específico configuracional, y de esta forma, en lo particular, describir el comportamiento experimental de una muestra de poliestireno.

Hipótesis (1): Se propone considerar al conjunto de n_0 partículas virtuales (que llamaremos cuasipartículas) con igual masa (y tamaño) que los monómeros como si fueran partículas de un gas ideal. De este modo, por medio de la Mecánica Estadística se propone una función de partición traslacional que permita encontrar una expresión de entropía traslacional y con ella conocer la forma del calor específico a presión constante de la contribución cinética.

De acuerdo a este modelo cinético de efecto traslacional en un vidrio, el gas se ajusta a una colección de n_0 cuasipartículas (supliendo los \tilde{N} átomos de un sistema) en una red de volumen accesible V . Entonces, la función de partición de un gas ideal de una colección de n_0 partículas independientes de masa puntual en un recipiente de volumen V , mantenido a una temperatura T por contacto con una fuente térmica se obtiene considerando que la energía del gas es la suma de las

energías cinéticas de las n_0 cuasipartículas. El papel de la energía en la mecánica clásica es desempeñado por el Hamiltoniano que para una partícula es

$$h = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m}.$$

La función de partición traslacional por cuasipartícula Z_{trasl} en términos de sus posiciones y momentos resulta ser

$$Z_{trasl} = \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z e^{-\frac{1}{kT} \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m}} = \frac{V}{h^3} [2\pi mkT]^{\frac{3}{2}}.$$

Como el modelo de un gas ideal consiste de una colección de n_0 partículas entonces la función de partición traslacional es $Z_{trasl}^{n_0}$. Conociendo $Z_{trasl}^{n_0}$ se espera evaluar la ecuación básica de la mecánica estadística de sistemas clásicos, la función de partición canónica del sistema Z ; y de este modo, calcular la energía F de Helmholtz suponiendo que las partículas son indistinguibles. Para ello es necesario dividir por $n_0!$ permutaciones con el fin de asegurar el contar una sola vez una permutación.

Finalmente se llega a que la función de partición es la misma que para un gas ideal monoatómico clásico con n_0 partículas, es decir

$$Z = (1/n_0!) Z_{trasl}^{n_0}. \quad (2.2.1)$$

A partir de la ecuación 2.2.1, se calculan en consecuencia las funciones F , U y S , las cuales representan los primeros resultados del modelo.

Se tiene que el potencial de Helmholtz es

$$F = -kT \ln Z = -n_0 kT \ln \left[\frac{V}{n_0} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - n_0 kT,$$

donde se ha utilizado la aproximación de Stirling ($\ln n_0! \cong n_0 \ln n_0 - n_0$) la cual es empleada para n_0 grandes. El volumen del sistema se compone de dos contribuciones: $V = cn_0 + cxn_x = V_{n_0} + V_g$, donde c es el volumen efectivo por partícula. De acuerdo con el presente modelo, el volumen V denota el conjunto de todos los lugares de la red en que pueden encontrarse los desplazamientos de las cuasipartículas por la presencia de huecos.

También es conocido que el potencial de Helmholtz se expresa como

$$F = U - TS_{tras}; \quad (2.2.2)$$

cabe señalar que la energía interna es, utilizando el principio de equipartición de la energía,

$U = \frac{3}{2}n_0kT$. Así mismo, la entropía traslacional asociada al conjunto de n_0 cuasipartículas es

$$S_{tras}(T) = n_0k \ln \left[\frac{V}{n_0} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2}n_0k. \quad (2.2.3)$$

Ésta es la entropía que el modelo describe y que representa una contribución adicional.

Se conoce la variación de la entropía traslacional tomando como referencia la temperatura de transición vítrea T_g . Esto es

$$\Delta S_{tras} = S_{tras}(T) - S_{tras}(T_g) \quad (2.2.4)$$

en donde

$$S_{tras}(T_g) = n_gk \ln \left[\frac{V_g}{n_g} \left(\frac{2\pi mkT_g}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2}n_gk. \quad (2.2.5)$$

La constante V_g es el volumen ocupado del sistema calculado en la temperatura de la transición vítrea T_g .

Hipótesis (2): Se considera esta temperatura como referencia debido a que al disminuir ésta e igualarse con T_g , el número de sitios vacíos en la red n_0 llega a un valor que se mantiene invariante

aún y cuando la temperatura continúa disminuyendo. Dicho de otro modo, n_0 se congela, provocando con ello que la entropía sea constante para el intervalo $T < T_g$. Por ende $\frac{\partial n_0}{\partial T} = 0$.

En el intervalo de temperaturas $T > T_g$, el número de espacios vacíos n_0 es una función de la temperatura, y su variación es lenta, de manera que $\frac{\partial n_0}{\partial T} \approx 0$.

La dependencia de la entropía con la temperatura en la proximidad de T_g se muestra en la figura 2.1.1.

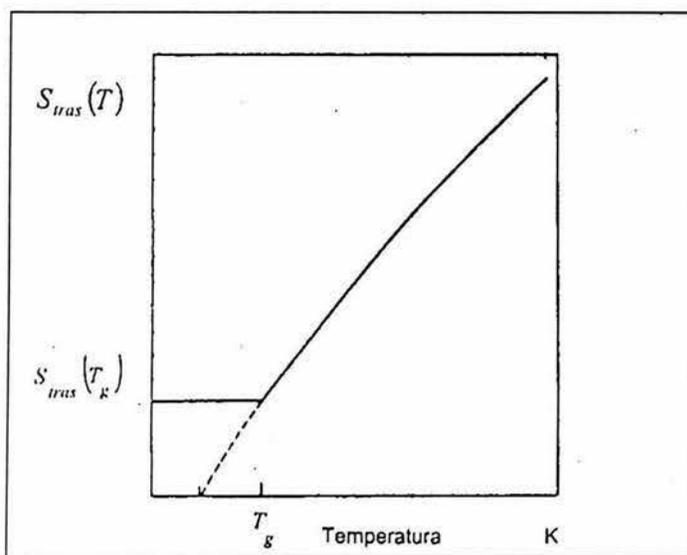


Fig. 2.1.1 Diagrama esquemático de la entropía traslacional de un polímero como una función de la temperatura de acuerdo a la teoría de Gibbs- DiMarzio.^[17]

La entropía disminuye cuando lo hace la temperatura. Sin embargo, cuando $T = T_g$, la entropía alcanza un valor constante. El valor T_g es la temperatura a la cual el líquido sobreenfriado se transforma en un sólido amorfo y depende de la razón de enfriamiento. Aquí n_0 se hace constante y no depende de la temperatura.

El número de espacios vacíos en la red n_0 se ha establecido por Hirai^[57, 58] como la función

$n_0 = vN_e^{-Eh/RT}$ en donde $v = v_r / v_h$ es el cociente del volumen molar por unidad repetitiva, v_r , y el volumen molar de un hueco v_h . Para el poliestireno, Sperling^[17] establece que el valor de este

cociente de volúmenes es 8.82, mientras que en DiMarzio et al^[51] se propone como 6.12. La constante N es el número de Avogadro y E_h es la energía de interacción responsable de la formación de huecos,^[59] para la cual se consideró el valor constante de 57.7 J/g reportado en Thomas^[60]. El valor n_g es el número de espacios vacíos en la red a la temperatura T_g . Tanto n_0 como n_g , se grafican en la figura 2.2.2. Se observa que la cantidad de espacios vacíos disminuye conforme lo hace la temperatura, pero al llegar a la temperatura de transición vítrea (en el intervalo $T_g < T$), el número de huecos se congela de modo que la función n_0 se hace constante y coincide con $n_g = n_0(T_g)$.

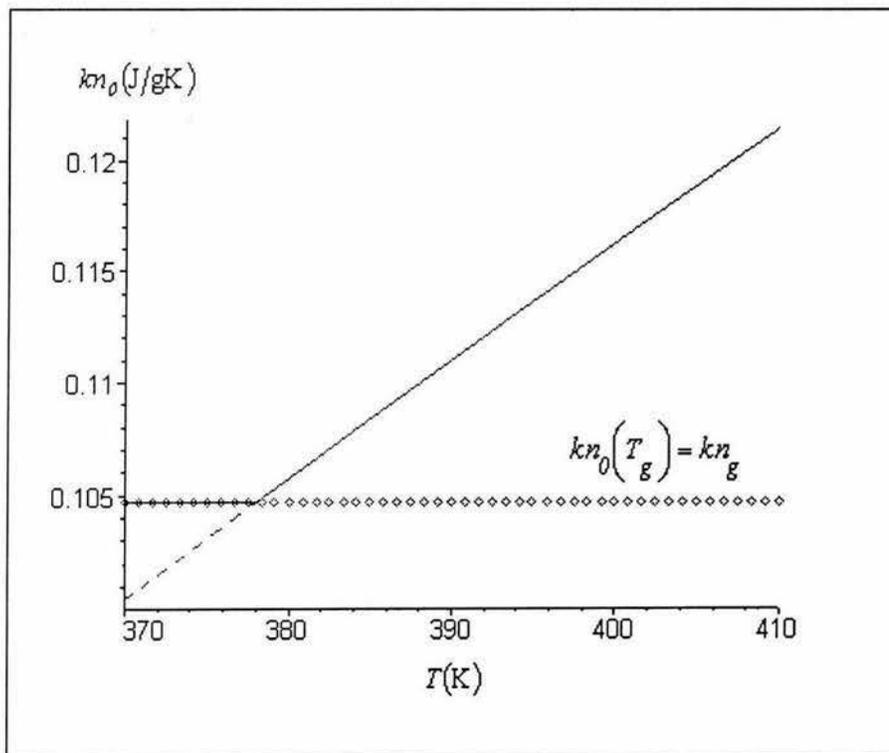


Fig. 2.2.2 La recta continua corresponde a la función de espacios vacíos $kn_0 = 8.82R \exp(-E_h/RT)$; desde el punto de vista matemático, la línea se prolonga a temperaturas menores (línea punteada). La línea con rombos es kn_g , la función de espacios vacíos evaluada en $T_g = 378$ K. En el experimento ambas rectas coinciden en $T \leq T_g$. R es la constante de los gases 0.08 J/gK y $E_h = 57.7$ J/g.^[60]

La función n_0 es de forma exponencial; sin embargo, dado que únicamente es de nuestro interés conocer su comportamiento en la vecindad de la transición vítrea, es precisamente ése el intervalo de graficación. Es por ello que se obtiene una recta y no una exponencial.

Dado que la pendiente de la función de espacios vacíos n_0 es del orden de milésimas, para efectos prácticos, en el cálculo de ΔS_{tras} , se puede considerar constante para pequeñas variaciones de T . Por ello, para el cálculo de ΔS_{tras} se toma $n_g = n_0(T_g)$.

Al desarrollar la ecuación 2.2.4, ésta se reduce a la siguiente expresión

$$\Delta S_{tras}(T) = n_g k \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_g} + \ln \frac{V}{V_g} \right\}, \quad (2.2.6)$$

cuya gráfica se muestra en la figura 2.2.3 para el valor constante $n_0(T_g) = n_g$. La curva descrita es una recta de pendiente positiva estrictamente en el intervalo de temperaturas 370K a 410K.

Dicha pendiente es del orden de 10^{-4} por lo que se considera como una constante. Esta constante corresponde al efecto traslacional del modelo. De acuerdo a la figura 2.2.3, la línea punteada indica que la entropía disminuye a temperaturas menores que T_g y alcanza valores negativos. Sin embargo, la tercera ley de la Termodinámica se violaría si la entropía del líquido continuará disminuyendo por

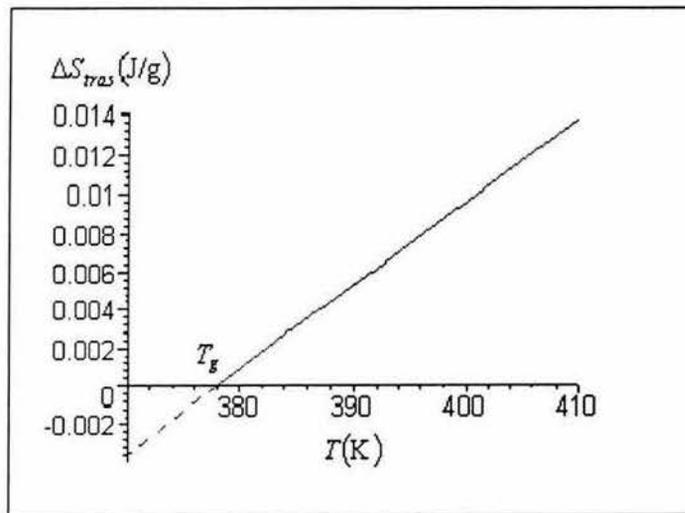


Fig. 2.2.3 Curva de la entropía traslacional ΔS_{tras} . En el intervalo de temperatura 378K a 410K, la entropía traslacional es una línea recta de pendiente muy pequeña. Las entropías negativas no tienen validez física.

debajo de T_g , en este caso, haciéndose negativa. La temperatura de Kauzmann, T_k , es el límite en el que a temperaturas menores a T_g , la transición vítrea culmina, por lo que no hay entropías negativas. En T_k la entropía del sólido amorfo se iguala a la del cristal. En procesos cuasiestáticos, T_g coincide precisamente con T_k , valor donde la entropía se hace cero. Es de suponer que cuando $T = T_k$ todo el volumen libre está congelado. El valor de T_k para el poliestireno es 325K.

2.3 MODELO DE GIBBS-DIMARZIO-DOWELL MODIFICADO

Dado que se desea considerar en conjunto tanto la contribución del líquido como la del sólido amorfo, una vez obtenida la expresión de la variación de la entropía traslacional, el siguiente paso a seguir es anexarla como elemento de la entropía total junto con la entropía configuracional.

Del primer capítulo (secc.1.12), se conoce que la contribución configuracional de la entropía se compone de dos contribuciones independientes entre sí: el volumen libre y la conformación de las cadenas poliméricas.^[51] La entropía configuracional atribuida a los sitios vacíos^[52]

$$S(n_0) = R \{-v_0(T) \ln v_0\}, \quad (1.12.2)$$

y la entropía relacionada con los cambios configuracionales

$$S(f) = R [f \ln(z-2) - f \ln f - (1-f) \ln(1-f)]. \quad (1.12.3)$$

Entonces, incorporando la variación de los efectos traslacionales y la contribución configuracional tanto del volumen libre como de las flexiones –fracción de dobles f -en una sola entropía, se tiene la entropía total $S_{Tot} = S_{Tot}(n_0, f)$ que es explícitamente

$$S_{Tot}(T) = n_0 k \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_g} + \ln \frac{V}{V_g} \right\} + R \{-v_0(T) \ln v_0 + [f \ln(z-2) - f \ln f - (1-f) \ln(1-f)]\}. \quad (2.3.1)$$

La figura 2.3.1 muestra las gráficas de las expresiones de la entropía aquí presentadas; son tres líneas rectas de pendientes diferentes y muy pequeñas pues son del orden de 10^{-4} .

La entropía del volumen libre S_{n_0} está representada por la recta de rombos paralela al eje de temperatura. La variación de la entropía traslacional ΔS_{tras} se presenta como la línea continua más

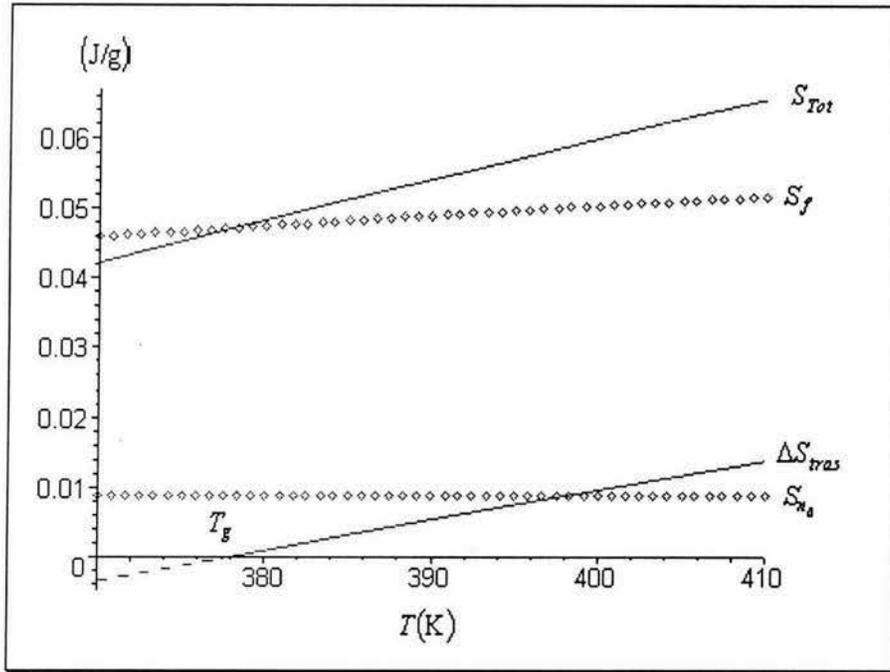


Fig. 2.3.1 Entropía del volumen libre S_{n_0} , cambio de la entropía traslacional ΔS_{tras} , entropía de la fracción de flexiones de cadena S_f y entropía total S_{Tot} , suma de las tres anteriores. A temperaturas menores a T_g la entropía no tiene sentido físico. $v = 8.82$.

próxima a este eje. Cabe señalar que cuando $T = T_g$, en este caso, la entropía traslacional también es cero ya que no tienen sentido físico entropías negativas. La recta de mayor pendiente describe la entropía total S_{Tot} y junto a ella, se muestra la entropía (rombos) que se atribuye a la fracción de flexiones S_f en el arreglo de las cadenas poliméricas. Hay una aportación mayor de tipo configuracional por parte de S_f , ya que la fracción de flexes, f , es directamente proporcional a T . En resumen, el modelo que hemos encontrado posee las características de la contribución de las cadenas flexionadas, la contribución del volumen libre dentro del material y una contribución de efecto traslacional de las moléculas.

2.4 COMPARACIÓN CON LA TEORÍA DE ADAM-GIBBS

En la teoría de Adam y Gibbs ^[28, 43] se presenta la definición de la entropía configuracional. Ellos proponen una función de partición configuracional Δ_c a partir de una función de partición Δ de un ensamble isotérmico-isobárico que corresponda a la parte de la energía potencial E_{pot} de la función Hamiltoniana

$$\Delta_c(z, P, T) = \iint_{E_{pot} V} \omega_c(z, E_{pot}, V) \exp(-E_{pot} / kT) \exp(-PV / kT); \quad (2.4.1)$$

aquí ω_c es el número de configuraciones de un sistema caracterizado por E_{pot} y V .

La entropía configuracional de un subsistema se define como (ver sección 1.9)

$$s_c = - \left(\frac{\partial G_c}{\partial T} \right)_{P, z}, \quad (2.4.2)$$

donde G_c es la energía libre configuracional equivalente a $G_c = -kT \ln \Delta_c$. Si N es el número de subsistemas que definen al sistema, la entropía configuracional para todo el sistema es

$$S_c = N s_c. \quad (2.4.3)$$

Es evidente que en la entropía configuracional no hay contribuciones cinéticas. En este modelo de Adam y Gibbs, la distribución de las moléculas es de acuerdo a la energía; así cada molécula posee su valle propio, figura 2.4.1.

La energía intermolecular ϕ depende solamente de las coordenadas q del espacio configuracional, $\phi(q) = E_{pot}(q)$, y todas las propiedades de transición vítrea pueden derivarse de $\phi(q)$.^[61] La superficie

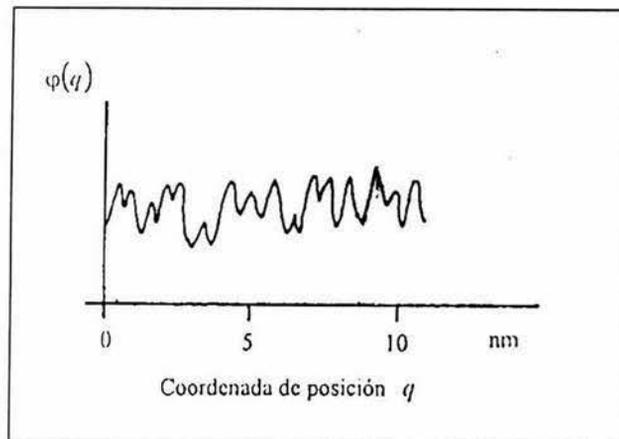


Fig. 2.4.1 Paisaje de energía. No hay contribución de la energía cinética.^[61]

$\varphi(q)$ sobre $\{q\}$ no depende de la temperatura pero hay defectos en el paisaje, y de acuerdo a la hipótesis cinética, los defectos se desplazan produciendo una contribución adicional cinética, figura 2.4.2.

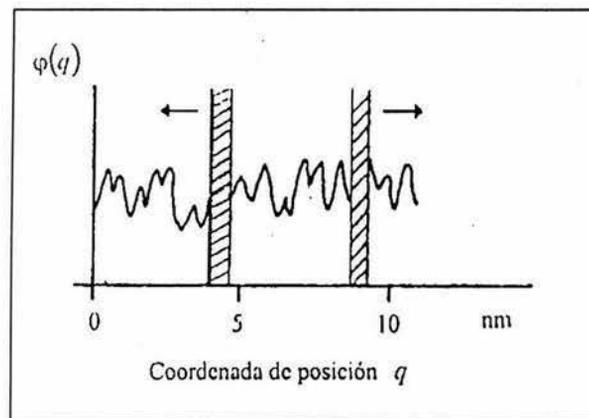


Fig. 2.4.2 Paisaje de energía con defectos. Las columnas denotan huecos que se desplazan a lo largo del paisaje.

Por consiguiente, la entropía total sólo debe contar con las contribuciones de la energía potencial y no hay contribución cinética. Sin embargo, en la propia teoría de Adam y Gibbs se reconoce que se producen transiciones entre diferentes estados configuracionales reconocidos en esta teoría como “reordenamientos cooperativos”.

Desde nuestro punto de vista, a este tipo de contribución se le puede reconocer como traslacional ya que las moléculas para cambiar su conformación tiene que trasladarse ocupando y desocupando huecos.

El modelo de entropía traslacional, posiblemente igual a la entropía de los reordenamientos cooperativos moleculares, en una primera aproximación se transcribe como el modelo de un conjunto de moléculas libres en un volumen libre. Para conocer este número de moléculas libres se supone igual al número de celdas libres de acuerdo al modelo de red de Flory; es decir, este número es igual a n_0 .

2.5 OBTENCIÓN DEL CALOR ESPECÍFICO CONFIGURACIONAL

De la curva del calor específico para el poliestireno reportada por Thomas^[60, 62], figura 2.5.1, se observan los detalles siguientes: se reporta una temperatura de transición vítrea $T_g = 378\text{K}$. Antes y después de T_g hay dos regiones, las cuales se pueden describir por líneas rectas de baja pendiente, con lo cual la transición vítrea se describe como el tránsito de una recta a la otra. Este tipo de trayectoria es de forma sigmoïdal.

A partir de los datos experimentales presentados en Thomas^[60], se realiza un cálculo teórico del calor específico configuracional del poliestireno. Además, mediante el trazo de rectas se conocen los calores específicos respectivos de las relajaciones α y $\alpha\beta$, los cuales se analizan en la siguiente sección.

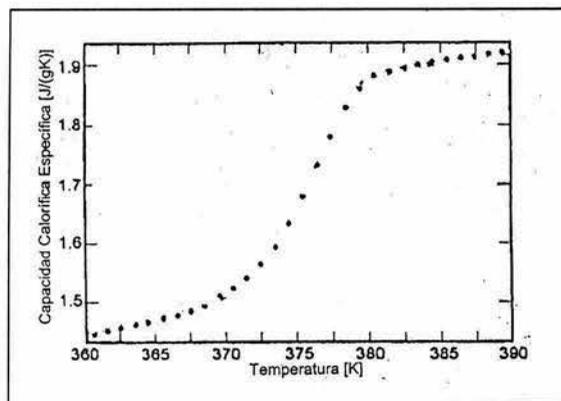


Fig. 2.5.1 Muestra los resultados experimentales (de 65 experimentos) del calor específico total del poliestireno, su contribución vibracional y de huecos.^[60]

Una de las rectas, L_1 (ver figura 2.5.2) corresponde al calor específico en la región del líquido sobreenfriado y la recta L_2 está relacionada con el calor específico del cristal (apéndice). Una tercera recta, L_3 , se relaciona con el material vítreo, como se muestra en la figura 2.5.2. A temperaturas mayores a la temperatura de transición vítrea T_g , la capacidad calorífica C_p está gobernada por los efectos de los espacios vacíos, flexes y vibraciones armónicas y anarmónicas. A temperaturas menores a la temperatura T_g (378K), la capacidad calorífica C_p se rige prácticamente por las contribuciones de la relajación β y vibracionales: de grupo y esqueléticas^[75] (estas últimas dominan a bajas temperaturas).

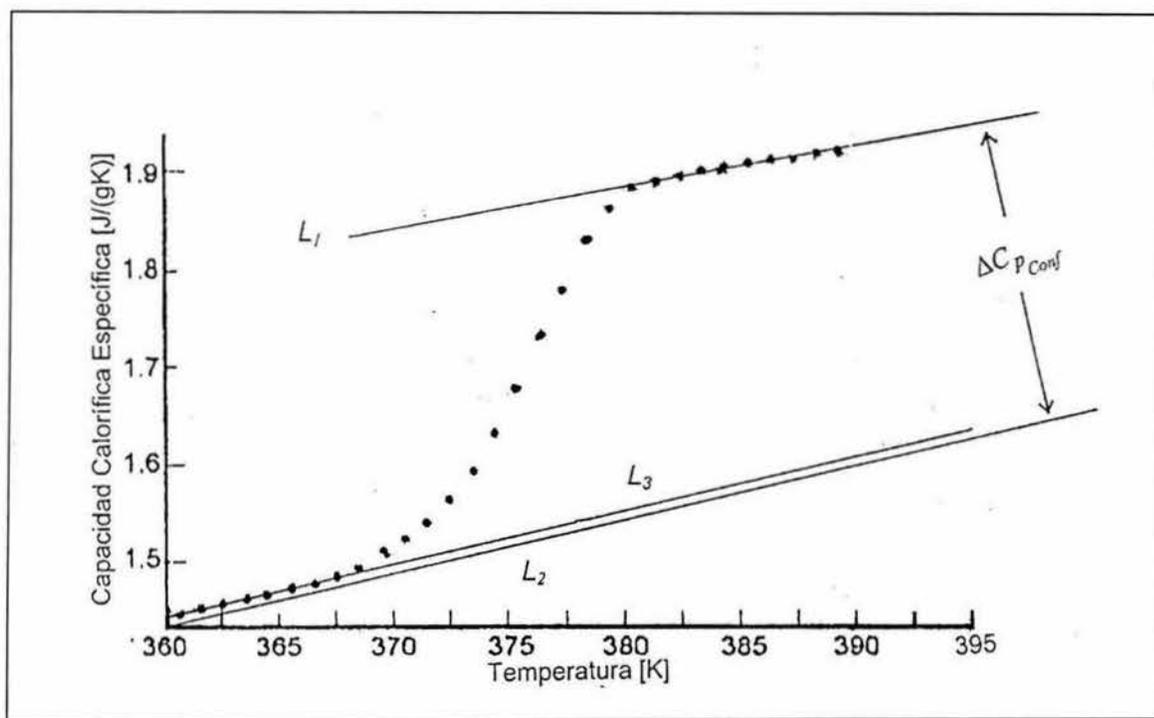


Fig. 2.5.2 Las rectas muestran dos regiones antes y después de la temperatura de transición vítrea. L_1 corresponde a la región del líquido sobreenfriado. L_2 pertenece al material cristalino. L_3 se relaciona con el material vítreo.

Al sustraer del calor específico del líquido el calor específico vibracional (del cristal) se conoce el calor específico configuracional^[43] total $\Delta C_{p\ Conf}$; esto es

$$\Delta C_{p\ Conf} = C_p^{\text{liquido}} - C_p^{\text{cristal}}, \quad (2.5.1)$$

donde C_p^{liquido} corresponde a la línea L_1 y C_p^{cristal} corresponde a la línea L_2 . Esto es posible debido a que se conocen las ecuaciones de las rectas. La contribución consiste de cambios configuracionales que producen efectos de espacios vacíos conocidos como volumen libre. Los efectos de los flexes se espera se presenten en forma apreciable alrededor de T_g , figura 2.5.2.

Otra curva experimental analizada es la curva experimental del poliestireno atáctico de peso molecular 100,000Da propuesta en Boller^[63, 64], figura 2.5.3, en la que, para su análisis, se cambiaron sus unidades a J/gK. Puede observarse que la temperatura de transición vítrea depende de la razón de enfriamiento con que se lleve a cabo el proceso, por lo que no es una trayectoria de equilibrio.^[65] Aquí la temperatura de transición vítrea es 373K para razones de enfriamiento de 1 a 10K/min.

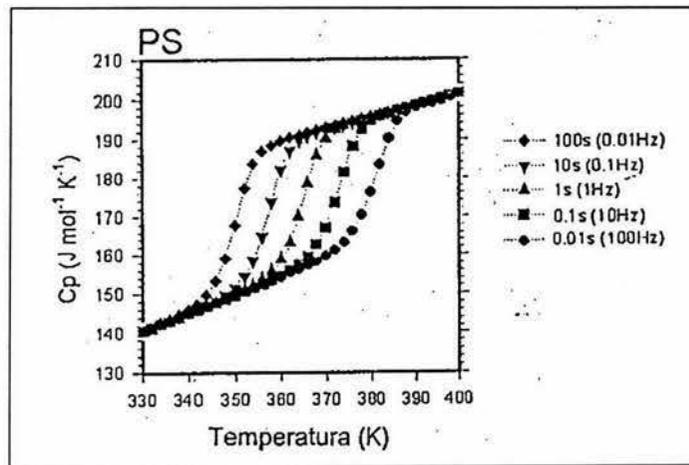


Fig. 2.5.3 Capacidad calorífica del poliestireno parametrizada con la frecuencia medida en Hz.^[63] Las unidades originales de la capacidad calorífica son J/molK.

En la figura aparecen varias curvas de calor específico. La curva de nuestro interés es la que corresponde a la curva descrita por los cuadrados, ubicada en el intervalo de temperatura de 365K a 382K, por tratarse de una curva muy semejante a la curva examinada en Thomas^[60] y por ubicarse en un intervalo de temperatura análogo. La pendiente de sus líneas rectas es muy similar a las rectas trazadas en la curva experimental de Thomas^[60].

El calor específico configuracional total $\Delta C_{p\ Conf}$ obtenido mediante la relación 2.5.1 y utilizando la información de las rectas L_1 (líquido sobreenfriado) y L_2 (cristal) trazadas en la gráfica de los datos experimentales^[60], se representa en la figura 2.5.4.

Dado que $\Delta C_{p\ Conf}$ se conoce a partir de la diferencia de las ecuaciones de un par de rectas^[66, 67], es de esperarse que la curva descrita por $\Delta C_{p\ Conf}$ sea también una recta. Su pendiente es decreciente, como lo muestra la figura 2.5.4. Su ecuación es aproximadamente

$$\Delta C_{p\ Conf}(T) = 0.80343 - 0.001243T. \quad (2.5.2)$$

El valor de la ecuación anterior en T_g es 0.334J/gK. Es evidente que $\Delta C_{p\ Conf}$ disminuye a medida que T se incrementa, lo cual remite al hecho de que sobre la relajación α se encuentra la relajación β (región llamada $\alpha\beta$).

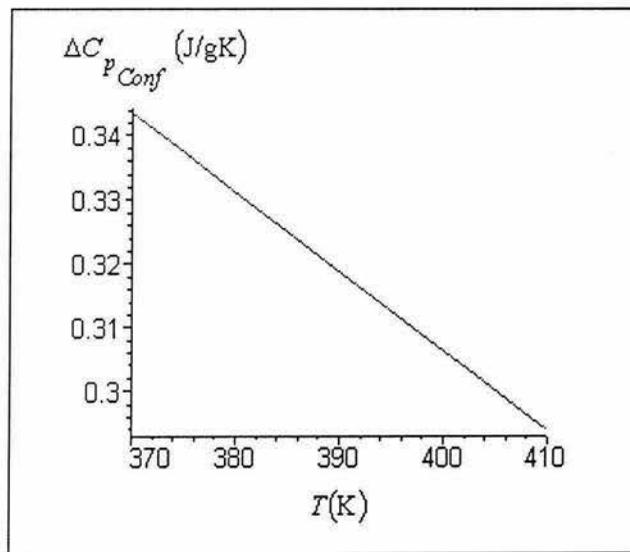


Fig. 2.5.4 Gráfica experimental del calor específico configuracional total a presión constante; es la curva de referencia para el modelo propuesto. En el intervalo de 370K a 410K, $\Delta C_{p\ Conf}$ describe una recta de pendiente negativa. El intervalo de graficación comienza en 370K debido a que $T_g=378K$.

Para comparar las predicciones del modelo propuesto con datos del experimento en la región comprendida entre las temperaturas T_g y T_c , hay que prescindir de la relajación β ; es decir, descontar

los efectos de la relajación β de la capacidad calorífica configuracional, lo que se traduce en la relajación α . En este punto cabe señalar que el objetivo del presente trabajo radica en explicar la capacidad calorífica en el poliestireno relacionada con la relajación α , denotada como $\Delta C_{p\alpha}$.

Para este fin, se hace notar que a medida que la temperatura aumenta aproximándose a T_c , la aportación de la relajación β disminuye hasta que sólo prevalece la relajación α en $T = T_c$. Como dato estimado de la temperatura de entrecruzamiento T_c para el poliestireno atáctico, se considera la temperatura 405K. Los puntos experimentales de la figura 2.5.2 pueden extrapolarse a dicha temperatura. Entonces, para analizar el calor específico a presión constante de la relajación α , considérense las rectas trazadas en la figura 2.5.5. L_4 es una recta paralela a la línea que une los puntos experimentales del material vítreo (L_3) y que coincide con L_1 (líquido sobreenfriado) a la temperatura estimada de entrecruzamiento $T_c = 405K$. La diferencia entre las rectas L_3 y L_4 corresponde al calor específico debido a la llamada relajación α , $\Delta C_{p\alpha}$, que se relaciona con la relajación viscosa y es de tipo configuracional, figura 2.5.5.

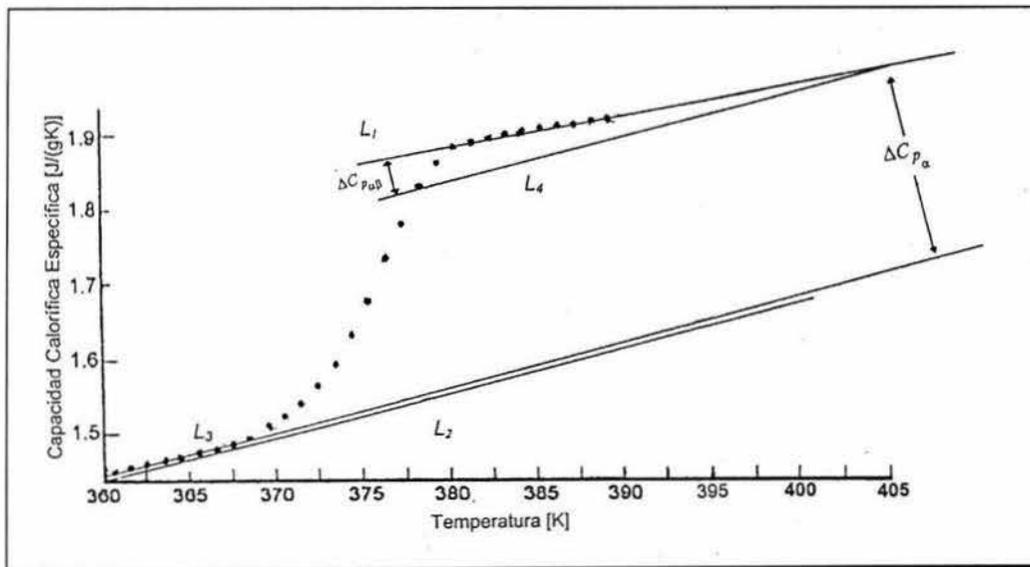


Fig. 2.5.5 En la vecindad de la temperatura de la transición vítrea, la relajación α , correspondiente al calor específico a presión constante $\Delta C_{p\alpha}$, se sitúa en la zona entre el material vítreo (L_3) y la recta paralela a este, L_4 . La relajación $\alpha\beta$, $\Delta C_{p\alpha\beta}$, se ubica entre el líquido sobreenfriado (L_1) y L_4 . $\Delta C_{p\alpha}$, para el poliestireno, es el valor constante 0.301 J/gK.

De esta diferencia, se obtiene que el calor específico experimental de la relajación α para el poliestireno es aproximadamente el valor $\Delta C_{p\alpha} = 0.301$ J/gK. El punto en que L_1 y L_4 coinciden se define por el valor de la línea L_1 en $T = T_c$. En ese punto no se tiene relajación β . Por lo tanto, ese valor corresponde a $\Delta C_{p\alpha}$. Es aquí donde se puede comparar el modelo propuesto con los datos experimentales. Por otro lado, la diferencia entre la recta que une los puntos experimentales del líquido sobreenfriado (L_1) y la recta L_4 proporciona el calor específico debido a la relajación $\alpha\beta$, es decir $\Delta C_{p\alpha\beta}$.

2.6 OBTENCIÓN DEL CALOR ESPECÍFICO A PRESIÓN CONSTANTE

Para comparar los datos experimentales con la teoría, de la expresión de DiMarzio-Dowell^[51] (ecuación 1.12.5, pág. 32) únicamente se toman en cuenta los dos primeros términos; es decir, los términos configuracionales

$$C_p - C_p^{\text{vidrio}} = C_{pc}(T) = R \left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT} \right)^2 f(1-f) + 4RT\Delta\alpha (1 - 4.17T\Delta\alpha). \quad (2.6.1)$$

Esta ecuación configuracional evaluada con los valores correspondientes al poliestireno se compara con la gráfica experimental. Ambas gráficas se presentan en la figura 2.6.1.

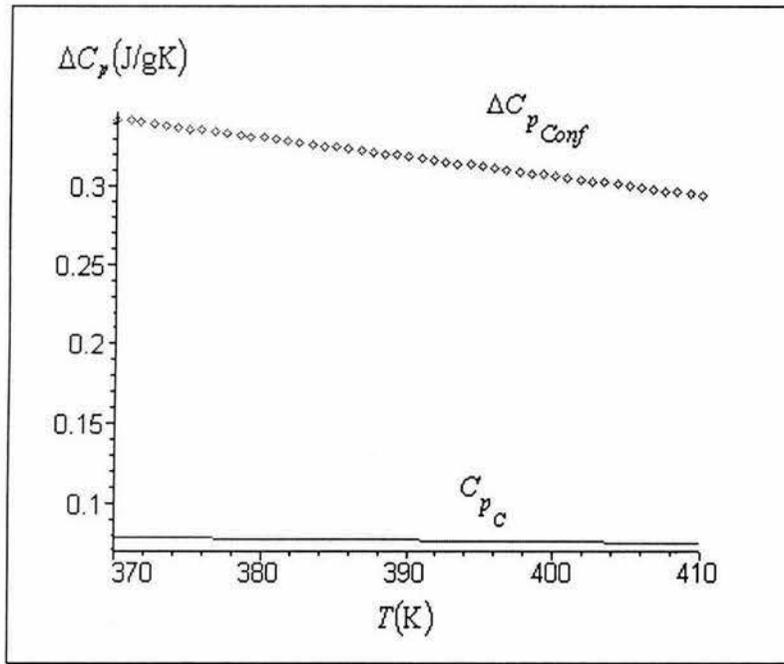


Fig. 2.6.1 Gráficas teórica y experimental del calor específico a presión constante. La línea a rombos describe el cambio del calor específico configuracional a presión constante obtenida a partir de datos experimentales en la literatura.^[60] La otra recta corresponde al calor específico configuracional a presión constante de DiMarzio-Dowell.^[51]

Es evidente que ambas gráficas difieren considerablemente, no corresponden una con la otra. En otras palabras, la ecuación configuracional de DiMarzio-Dowell no representa los datos experimentales de $\Delta C_{p\ Conf}$ del poliestireno ya que ambas curvas son completamente ajenas: la teoría no describe el experimento. Por ejemplo, en la temperatura de transición vítrea $T_g = 378\text{K}$ los valores correspondientes son $\Delta C_{p\ Conf} = 0.334\text{ J/gK}$ y $C_{p\ C} = 0.0774\text{ J/gK}$. Ambos valores difieren bastante entre sí.

Dado que no hay una correspondencia de la teoría con el experimento, se aplica el modelo de efecto cinético para encontrar esta correspondencia. $\Delta C_{p\ \alpha}$ es, en T_c , un valor representativo de $\Delta C_{p\ Conf}$ para comparar con el modelo cinético y conocer qué tan efectivo puede resultar este modelo para predecir teóricamente los valores experimentales del calor específico configuracional. Con este propósito se busca una relación que exprese el calor específico traslacional que aunado con el calor

específico configuracional C_{pC} reproduzca o se acerque al valor de $\Delta C_{p\alpha}$; es decir, $\Delta C_{pConf}(T_c)$.

Para ello se procede de la manera siguiente.

De la ecuación del gas ideal $PV = n_0 kT$ evaluada en la temperatura vítrea, ($P_g V_g = n_g kT_g$) al despejar los volúmenes V_g y V y al sustituir en ΔS_{tras} , ecuación 2.2.6, se encuentra una nueva expresión para el cambio de la entropía traslacional ΔS_{tras} . Tal expresión será también función de la presión P ; de manera que después de algunas cancelaciones, esta entropía también puede escribirse como

$$\Delta S_{tras}(T, P) = n_0 k \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_g} + \ln \frac{n_0}{n_g} + \ln \left(\frac{P_g}{P} \right) \right\}. \quad (2.6.2)$$

El calor específico traslacional se obtiene al derivar la expresión anterior con respecto a la temperatura T ;

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p.$$

n_0 es función de la temperatura, sin embargo, de la figura 2.2.2 se aprecia que sus variaciones son muy pequeñas. Por esta razón, al derivar se toma como constante y, al evaluar el calor específico traslacional a presión constante, la función de espacio vacío n_0 se evalúa en la temperatura de entrecruzamiento, donde únicamente se manifiesta la relajación α . Esto es, $kn_c = 8.82 Re^{-Eh/RT_c}$.

En esta temperatura, la contribución traslacional C_{pTras} resulta ser

$$C_{pTras} = \frac{5}{2} kn_0(T_c) = 0.2972 \text{ J/gK}. \quad (2.6.3)$$

La figura 2.6.2 reúne las cuatro curvas del calor específico a presión constante para el poliestireno. La curva relacionada con los datos experimentales, ΔC_{pConf} , es la recta cuya pendiente

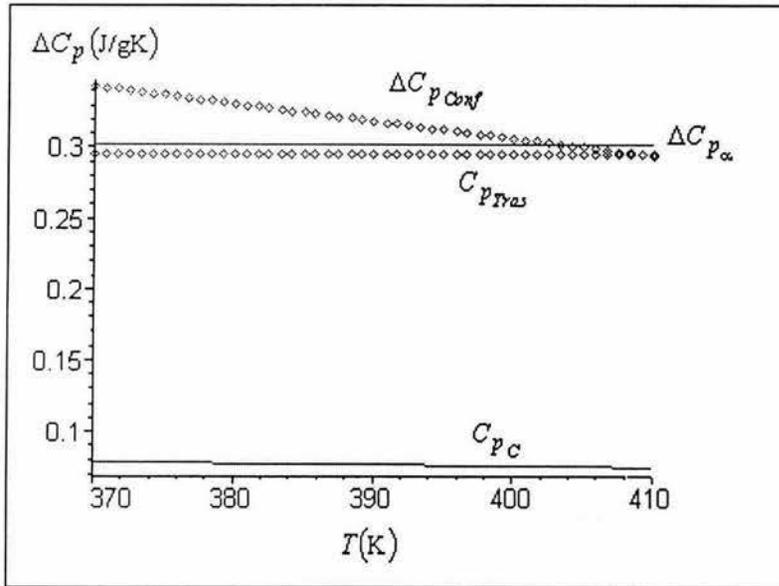


Fig. 2.6.2 $\Delta C_{p\ Conf}$ está representado por la línea con rombos de pendiente negativa cuyo valor en $T_g = 378\text{K}$ es 0.334 J/gK ; ésta es la curva experimental que se toma como referencia. La recta continua de valor constante se asocia al valor experimental $\Delta C_{p\alpha}$ y corresponde a 0.301 J/gK . La recta con rombos 0.2972 J/gK es el valor teórico del calor específico traslacional $C_{p\ Tras}$. La recta continua de pendiente negativa mínima denota el calor específico configuracional propuesto por DiMarzio et al^[51]. La gráfica se elaboró con Maple V con $z = 4$, $\Delta\epsilon / k = 850.5\text{K}$ y $\Delta\alpha = 3.175 \times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ y $T_c = 405\text{K}$, datos del poliestireno. $R = 0.08\text{J/gK}$, $E_h = 57.7\text{J/g}$ y $\nu = 8.82$.

es visiblemente negativa al variar la temperatura. El valor teórico del calor específico traslacional $C_{p\ Tras}$ es la recta de rombos de valor 0.2972 J/gK . La recta continua cuyo valor constante es 0.301 J/gK pertenece al calor específico experimental en la relajación α , indicada por $\Delta C_{p\alpha}$. Finalmente, la expresión del calor específico configuracional $C_{p\ C}$ propuesta en DiMarzio et al^[51], la ecuación 2.6.1, es una recta que denota una pendiente negativa mínima cuyo valor en T_g es 0.0774 J/gK y en T_c es 0.07505 J/gK .

Obsérvese que $C_{p\ Tras}$ y $\Delta C_{p\alpha}$ son rectas horizontales próximas entre sí y éstas, a su vez, están próximas a $\Delta C_{p\ Conf}$. Al aplicar el modelo cinético en $T_c = 405\text{ K}$ para luego comparar con $\Delta C_{p\alpha}$, se tiene que

$$C_{p\ C}(T_c) + C_{p\ Tras} = 0.0748\text{ J/gK} + 0.2972\text{ J/gK} = 0.3721\text{ J/gK}.$$

Se observa que la aportación configuracional junto con la traslacional, se excede un poco de los valores experimentales en T_c ; es decir $\Delta C_{pConf} = 0.3001 \text{ J/gK}$.

Al comparar con $\Delta C_{p\alpha}$ (0.301 J/gK) se observa que el conjunto de contribuciones configuracional y traslacional también se excede en una cantidad mínima pero conservando el mismo orden de magnitud.

Comparando con la literatura, para el poliestireno en DiMarzio et al^[51] se reporta en $T = T_g$ una cantidad 0.31 J/gK del valor teórico de ΔC_{pConf} y 0.34 J/gK que corresponde al valor experimental. O'Really^[48] presenta la cantidad 0.34 J/gK.

Como puede observarse, los resultados obtenidos por medio del modelo cinético no están muy lejos de los reportados en la literatura.

2.7 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 2

1. En este capítulo se parte del hecho de que tanto en la entropía y la capacidad calorífica configuracionales experimentales, hay dos contribuciones separables en el intervalo de temperaturas $T_g < T < T_c$, donde T_g es la temperatura de transición vítrea y T_c es la temperatura de entrecruzamiento

$$S_c = S_\alpha + S_\beta$$

$$\Delta C_{pConf} = \Delta C_{p\alpha} + \Delta C_{p\beta}$$

De aquí se obtiene $\Delta C_{p\alpha} = \Delta C_{pConf} - \Delta C_{p\beta}$ la cual corresponde a la contribución del modo de relajación α que servirá de base de comparación con una teoría donde sólo se toma en cuenta el modo α .

2. Se obtiene el calor específico configuracional para el poliestireno (reportada en Thomas^[60]), para lo cual se calcula la diferencia entre calor específico experimental del líquido y el calor específico del estado cristalino a temperaturas mayores a T_g .
3. El valor del calor específico configuracional total $\Delta C_{p_{Conf}}$ obtenido experimentalmente tiene un valor de 0.334 J/gK en la vecindad de T_g .
4. El valor obtenido para dicho calor específico considerando solo la contribución de la relajación α , $\Delta C_{p_{\alpha}}$, tiene un valor de 0.3025 J/gK para este material.
5. El calor específico obtenido de acuerdo al modelo de red de DiMarzio-Dowell es de 0.0774 J/gK en T_g .
6. Con objeto de explicar el valor de $\Delta C_{p_{\alpha}}$ se consideran las contribuciones del modelo de red y de una propuesta de efecto cinético, en base a lo establecido en este capítulo.
7. Se propone un modelo de efecto cinético para compensar la separación entre el modelo de red (DiMarzio-Dowell) y los datos experimentales. La contribución propuesta aquí es $C_{p_{Tras}}$ asociada con el efecto cinético es de 0.2946 J/gK.

CAPÍTULO 3

CÁLCULO DEL FACTOR DE CORRIMIENTO LOGARÍTMICO, COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA Y DE COMPRESIBILIDAD ISOTÉRMICA

La viscosidad de un material polimérico está asociada con la cercanía de la temperatura de transición vítrea. En la primera parte de este capítulo se presentan dos relaciones para determinar el factor de corrimiento a_T de un líquido sobreenfriado. Una de ellas es la expresión de Adam y Gibbs. La otra es una ecuación de la forma WLF. Ambas ecuaciones son comparadas mediante la sustitución de diferentes entropías: la entropía configuracional de la teoría de Gibbs-DiMarzio-Dowell S_c , la entropía del modelo cinético S_{Tot} , y dos entropías más obtenidas a partir de la variación del calor específico a presión constante de los datos experimentales presentados en el capítulo 2 (la entropía experimental S_{exp}) y de la integración de la variación del calor específico a presión constante de la relajación α del mismo capítulo (la entropía experimental S_α).

En la segunda parte del capítulo, se pretende calcular el coeficiente de expansión térmica α con respecto al modelo propuesto. Además, considerando la diferencia de entropía traslacional ΔS_{tras} en adición con la entropía configuracional S_c , se obtiene una expresión para la compresibilidad isotérmica específica $\kappa_T V$. Dicha expresión se identifica con los datos experimentales proporcionados en Miller^[68, 69], para con ello encontrar un ajuste que nos permita conocer el comportamiento de la energía de formación de huecos E_h como función de la presión. De aquí se podrá conocer cómo se comporta la función de espacio vacío n_0 en función de la presión.

3.1 COMPARACIÓN DE ECUACIONES PARA DETERMINAR LA VISCOSIDAD

En Miller^[68], a partir de la ecuación Arrhenius modificada, se presenta una ecuación de la forma WLF para la viscosidad cuyos parámetros (para el poliestireno) se encontraron experimentalmente basándose en una temperatura de transición vítrea $T_g = 350\text{K}$. Dicha ecuación es

$$\log a_{T_g} = \log \frac{\eta}{\eta_g} = \frac{B}{2.3\alpha} \left[\frac{I}{T - T_s} - \frac{I}{T_g - T_s} \right], \quad (3.1.1)$$

la cual al sustituir en ella la igualdad $T_s = T_g - C_2^g$, alternativamente puede expresarse como

$$\log a_{T_g} = \log \frac{\eta}{\eta_g} = \frac{B}{2.3\alpha c_2^g} \left[\frac{T_g - T}{c_2^g + T - T_g} \right] = \frac{-c_1^g (T - T_g)}{c_2^g + T - T_g} \quad (3.1.2)$$

donde $T_s = 313\text{K}$ y $c_1^g c_2^g = \frac{B}{2.3\alpha} = 665$ para poliestireno de peso molecular $M = 6650$; $c_1^g = 17.051$ y

$c_2^g = 39$.

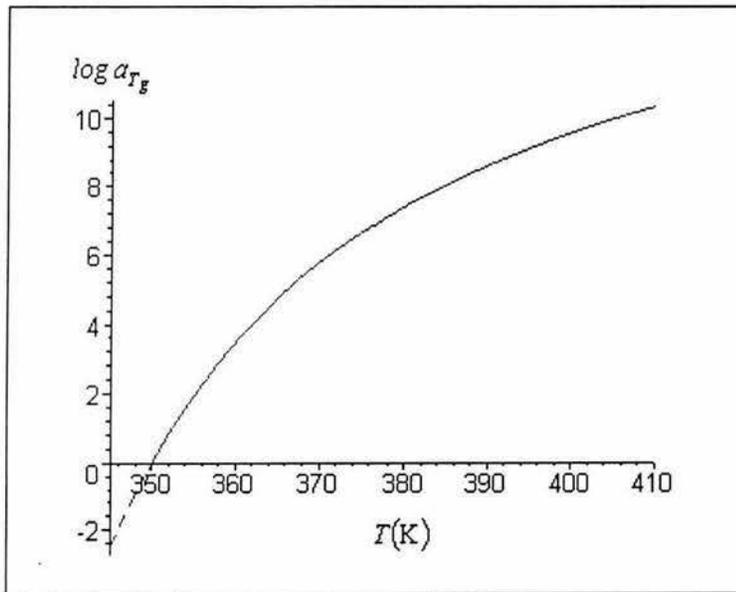


Fig. 3.1.1 El factor de corrimiento logarítmico del poliestireno de peso molecular $M=6650$ según la ecuación experimental presentada en Miller^[68]. La temperatura de transición vítrea corresponde a $T_g=350\text{K}$, $C_1^g = 17.051$ y $C_2^g = 39$.

Como puede observarse el factor de corrimiento logarítmico a_{T_g} es la razón de las viscosidades (o los tiempos de relajación) a las temperaturas T y T_g , respectivamente. La curva descrita por la ecuación experimental 3.1.2 corresponde a la figura 3.1.1. Se trata de una curva creciente cóncava hacia arriba. El factor de corrimiento logarítmico aumenta al disminuir la temperatura dado que el movimiento molecular en las cadenas poliméricas se restringe a medida que la temperatura va disminuyendo.

Para el cálculo del factor de corrimiento de nuestro modelo la ecuación a estudiar es la ecuación desarrollada por Adam y Gibbs^[28],

$$\log a_{T_g} = 2.303 \left(\frac{\Delta\mu_s^*}{k} \right) \left[\frac{I}{T_g S_c(T_g)} - \frac{I}{T S_c(T)} \right]. \quad (3.1.3)$$

Se sustituye S_c , la primera entropía cuyo efecto se va a evaluar, por la entropía relacionada con las flexiones de cadena y la expresión más compacta de la entropía asociada al espacio vacío propia del volumen. Esto es^[51, 52]

$$S_c(n_o, f) = R \{ -v_o(T) \ln v_o(T) + [f \ln(z-2) - f \ln f - (1-f) \ln(1-f)] \}. \quad (3.1.4)$$

La función $v_o(T)$ denota el volumen libre y su forma es $v_o(T) = v_g + v_g(T - T_g)\Delta\alpha$; v_g es un volumen de referencia valuado en T_g .

Para evaluar la ecuación 3.1.3 se estima como temperatura de referencia la temperatura de la transición vítrea, que en este caso es $T_g = 350\text{K}$, y la constante $2.303 \left(\frac{\Delta\mu_s^*}{k} \right) = 665$, que son valores obtenidos en

Miller^[68] para el poliestireno de peso molecular 6650.

Entonces, al evaluar la ecuación

$$\log a_{T_g} = 665 \left[\frac{I}{T_g S_c(T_g)} - \frac{I}{T S_c(T)} \right], \quad (3.1.5)$$

se obtiene la figura 3.1.2.

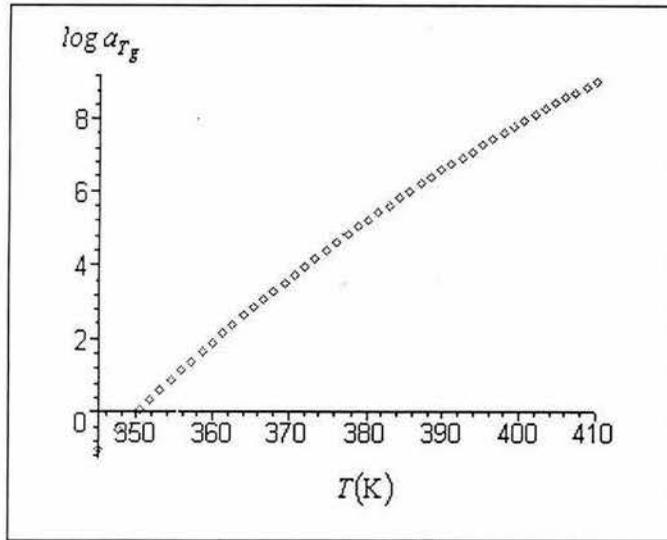


Fig. 3.1.2 Resultado de la ecuación de Adam y Gibbs para el cálculo del factor de corrimiento logarítmico en T_g considerando la entropía configuracional S_c , con $T_g = 350\text{K}$, el número de coordinación $z = 4$, $\frac{\Delta\varepsilon}{k} = 787.5$, $v = 8.82$, $R = 0.08\text{ J/gK}$, $v_g = 0.32$, $\Delta\alpha = 3.175 \times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$, valores para el poliestireno.

La gráfica muestra una línea ligeramente curvada de pendiente positiva cuyo valor disminuye discretamente al aumentar la temperatura.

Anexando ahora la variación de los efectos traslacionales ΔS_{tras} a la entropía configuracional S_c se obtiene la entropía total,

$$S_{Tot}(T) = 8.82 Re^{-Eh/RT} \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_g} + \ln \frac{V}{V_g} \right\} + R \left\{ -v_0(T) \ln v_0 + [f \ln(z-2) - f \ln f - (1-f) \ln(1-f)] \right\}. \quad (2.3.1)$$

Con ella, al evaluar la ecuación del factor de corrimiento,

$$\log a_{T_g} = 665 \left[\frac{1}{T_g S_{Tot}(T_g)} - \frac{1}{T S_{Tot}(T)} \right], \quad (3.1.6)$$

se encuentra la gráfica 3.1.3

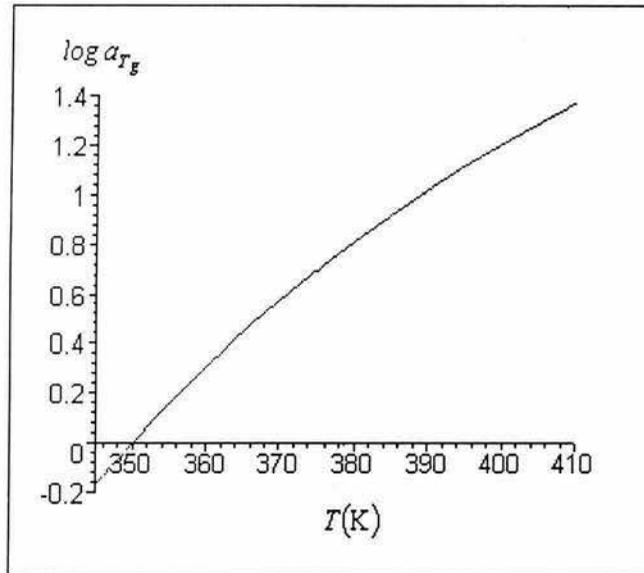


Fig. 3.1.3 Ecuación de Adam y Gibbs para el cálculo del factor de corrimiento evaluado en la entropía total del modelo S_{Tot} , con $T_g = 350K$, $z=4$, $\frac{\Delta\epsilon}{k} = 787.5$ y energía de interacción $E_h = 57.7J/g$, valores para el poliestireno.

En la figura se observa claramente que el factor de corrimiento se incrementa con la temperatura. El cambio en la pendiente es un poco más pronunciado y los valores del factor de corrimiento son mucho mayores comparados con la gráfica anterior.

Para hacer más evidentes las diferencias de las curvas del factor de corrimiento evaluado en diferentes entropías, en la gráfica 3.1.4 se muestran en conjunto las tres curvas. La curva continua corresponde al factor de corrimiento experimental de la ecuación WLF, 3.1.2. Las rectas restantes pertenecen al modelo de red, que comparadas con la ecuación WLF aparentemente son rectas. La recta de menor pendiente corresponde a la ecuación de Adam y Gibbs evaluada en la entropía total y la otra, la recta con rombos, está evaluada en la entropía configuracional S_c , ecuación 3.1.4.

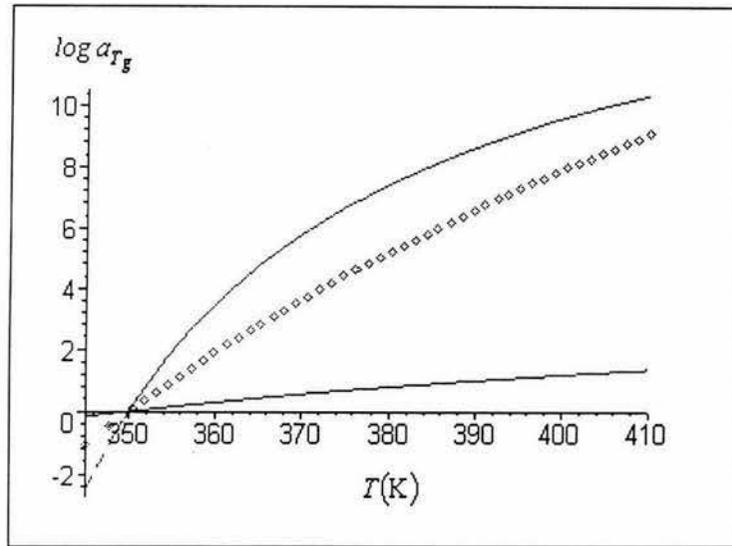


Fig. 3.1.4 Gráficas del factor de corrimiento logarítmico. La curva continua es la gráfica experimental de la ecuación WLF.^[40] La recta de menor pendiente es la ecuación de Adam y Gibbs evaluada en la entropía total y la recta con rombos pertenece a la misma ecuación pero evaluada en la entropía configuracional S_c .

Es claro que en todos los casos el factor de corrimiento aumenta al aumentar la temperatura. El factor de corrimiento del modelo de red que involucra la entropía configuracional es del orden de magnitud del experimental, mientras que el factor de corrimiento en función de la entropía total pertenece a un orden menor.

También podemos comparar con dos entropías más. Una de ellas proviene directamente de integrar con respecto a la temperatura la ecuación de la recta de los datos experimentales del cambio del calor específico configuracional $\Delta C_{p\ Conf}$ para el poliestireno, ecuación 2.5.2. Llámese, para distinguirla, entropía experimental

$$S_{exp} = 0.80343 \ln T - 0.001243 T,$$

y sustitúyase en la expresión de Adam- Gibbs

$$\log a_{T_g} = 665 \left[\frac{1}{T_g S_{exp}(T_g)} - \frac{1}{T S_{exp}(T)} \right]. \quad (3.1.7)$$

La otra entropía resulta de integrar el calor específico experimental de la relajación α para el poliestireno, $\Delta C_{p\alpha} = 0.301 \text{ J/gK}$ (sección 2.5), para obtener

$$S_\alpha = 0.3 \ln T \quad \text{y} \quad \log a_{T_g} = 665 \left[\frac{1}{T_g S_\alpha(T_g)} - \frac{1}{T S_\alpha(T)} \right], \quad (3.1.8)$$

respectivamente. Las gráficas correspondientes a las ecuaciones 3.1.7 y 3.1.8 aparecen en la figura 3.1.5. Aparentemente, ambas son líneas rectas. La recta con rombos representa la ecuación del factor de corrimiento considerando la entropía proveniente del cambio del calor específico experimental de

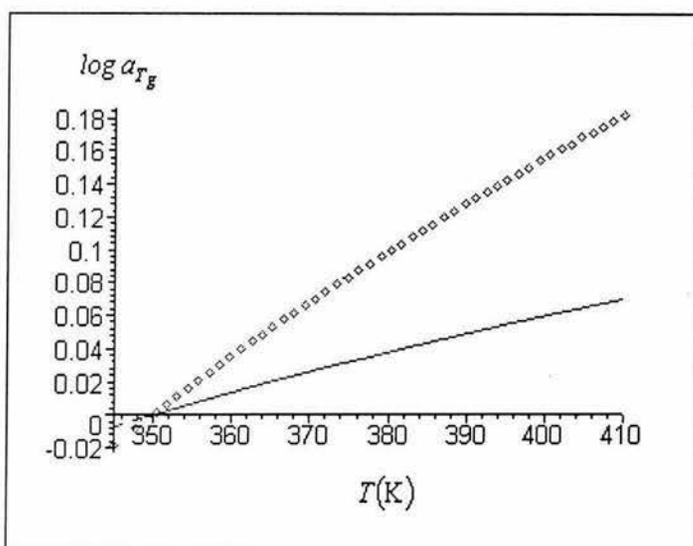


Fig. 3.1.5 Gráficas del factor de corrimiento logarítmico de la ecuación de Adam-Gibbs. La recta trazada a rombos pertenece a la viscosidad evaluada en S_α . La recta continua está evaluada en S_{exp} .

la relajación α y la recta de menor pendiente pertenece al el factor de corrimiento de la entropía de los datos experimentales del calor específico del poliestireno, ecuación 3.1.7. Ambas rectas difieren en un orden de magnitud, su pendiente es despreciable en comparación con las curvas anteriores del factor de corrimiento, figura 3.1.6.

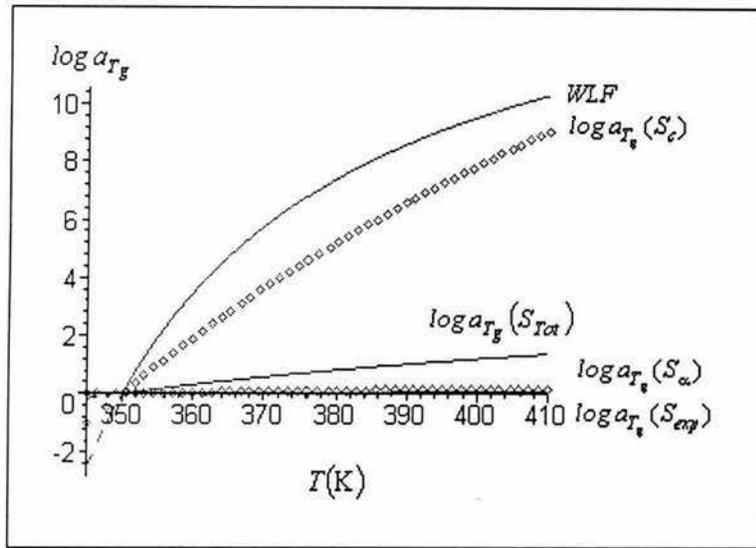


Fig. 3.1.6 Representación de las 5 curvas del factor de corrimiento logarítmico. Las ecuaciones evaluadas en S_{exp} y S_{α} , respectivamente son de pendiente casi horizontal en comparación con las curvas anteriores.

Como puede verse, tan solo el factor de corrimiento debido a la entropía configuracional del modelo de red de DiMarzio-Dowell^[51] comparte el mismo orden de magnitud de la curva experimental WLF. Las otras curvas son de uno o dos órdenes menores, incluso el factor de corrimiento en función de la entropía total.

Con la finalidad de conseguir aproximar la curva de Adam y Gibbs en función de la entropía configuracional a la ecuación experimental, se modifican algunos parámetros para alcanzar este fin. La modificación consiste en intercambiar en la función de la fracción de dobles

$$f(T) = \frac{(z-2)e^{-\Delta\epsilon/kT}}{1 + (z-2)e^{-\Delta\epsilon/kT}}, \text{ ecuación 1.12.4, el cociente de energía } \Delta\epsilon/k = 787.5 \text{ (que pertenece a}$$

$T_g = 350\text{K}$) por el valor $\Delta\epsilon/k = 850.5$, el cual corresponde a una temperatura de transición vítrea

$T_g = 378\text{K}$. Además de evaluar la entropía configuracional en una temperatura propuesta $T_g = 345\text{K}$,

en vez de 350K. El resultado se muestra en la gráfica 3.1.7.

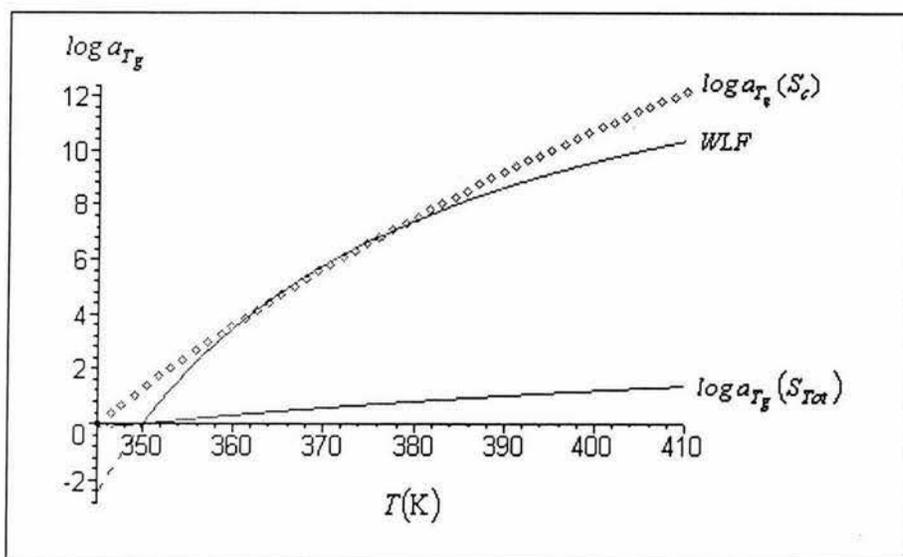


Fig. 3.1.7 Aproximación de la ecuación del factor de corrimiento de Adam y Gibbs -evaluado en la entropía configuracional- a la ecuación experimental del factor de corrimiento^[68] por el cambio de los parámetros de temperatura de transición vítrea y del cociente de energía $\Delta\varepsilon / k = 850.5$.

Con estos cambios, se observa que el factor de corrimiento calculado con la entropía configuracional del modelo de DiMarzio-Dowell^[51] se acerca a los valores experimentales^[68] de la ecuación WLF, coincidiendo con algunos de ellos. Por lo tanto, no es necesario añadir a la entropía configuracional la contribución de la entropía traslacional para reproducir los valores experimentales, basta con emplear los parámetros adecuados para dicho fin.

3.2 CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE EXPANSIÓN

El calcular α usando las ecuaciones del modelo propuesto en este trabajo puede resultar una acción no redituable, debido a que la entropía total propuesta aquí (aún y cuando la entropía es una relación fundamental de la termodinámica, ya que es una función de parámetros extensivos^[56]), se basa en el uso de la variable n_o , que además es dependiente de otros parámetros que dependen a su vez de T y P . Así ocurre que nuestra entropía en el modelo propuesto, se basa en un modelo de red, donde el volumen se expresa en términos de otras variables que cambian con la temperatura y la presión. Esto se

hace así para definir la red misma. En efecto, el volumen se define como una superposición de dos contribuciones

$$V = cn_0 + cxn_x = V_{n_0} + V_g \quad (3.2.1)$$

donde en general $n_0 = n_0(T, P)$ y $c = c(T, P)$; a su vez la función n_0 queda definida por otro parámetro, E_h que representa la energía de “ligadura de Van der Waals” entre un par de segmentos vecinos muy cercanos pero no unidos químicamente. No es posible definir los cambios de volumen explícitamente con la presión ya que dependen de E_h y no se conoce su dependencia en T y P . Debido a esta falta de información de la función $E_h = E_h(T, P)$, se procederá a emplear el modelo propuesto para conocer la dependencia de esta función con la presión. Para esto hay que introducir información sobre la dependencia general del volumen con la presión. Este objetivo lo realizaremos en la última sección en relación con el coeficiente de expansión volumétrica, el modelo de red conlleva por si mismo a la conclusión de que $E_h \neq E_h(T)$ lo cual se discutirá a continuación.

Como se ha mostrado en la figura 1.3, el coeficiente de expansión térmica α se determina por la pendiente de la recta α_l . Se sabe que $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$ y por otra parte^[52]

$$\Delta\alpha(T) = \frac{1}{xn_x} \left(\frac{\partial n_0}{\partial T} \right)_P \quad (3.2.2)$$

Al desarrollar la ecuación 3.2.2, se obtiene la expresión

$$\begin{aligned} \Delta\alpha(T) &= \frac{1}{xn_x} \left\{ vN \frac{E_h}{RT^2} \exp\left(\frac{-E_h}{RT}\right) - \frac{vN}{RT} \exp\left(\frac{-E_h}{RT}\right) \left(\frac{\partial E_h}{\partial T} \right)_P \right\}, \\ &= \left(\frac{n_0}{xn_x} \frac{E_h}{RT} \right) \frac{1}{T} - \frac{n_0}{RT} \left(\frac{\partial E_h}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

que al ser evaluada en $T = T_g$ puede escribirse alternativamente como

$$\Delta\alpha(T) = \left[\frac{n_{0g}}{xn_x} \frac{E_h(T_g)}{RT_g} - \frac{n_{0g}}{R} \left(\frac{\partial E_h}{\partial T} \right)_P \right] \frac{1}{T_g} \quad (3.2.4)$$

Si al primer término se le identifica como una constante, llámese \mathcal{I} , al comparar con la relación Boyer-Simha,^[15] ecuación 1.3, se ve que

$$\Delta\alpha = \frac{\mathcal{I}}{T_g}$$

y que $\mathcal{I} = 0.113$. De aquí es evidente que $\Delta\alpha$ debe ser una constante independiente de la temperatura T en un pequeño intervalo alrededor de la temperatura de transición vítrea T_g ; y por tanto, el segundo término de la ecuación 3.2.4 se anula.

Esto implica en la relación obtenida en nuestro modelo, que el segundo término de la ecuación 3.2.4 debe ser estrictamente cero, por lo cual la energía de interacción E_h no es una función de la temperatura. Esto significa que las variaciones del volumen con la temperatura se establecen por medio de la propiedad de los espacios libres (o del estado amorfo) y esto mismo determina el grado de empaquetamiento para un material y fija la energía de formación de huecos E_h . Sin embargo, como se verá en la siguiente sección, E_h es una función de la presión.

3.3 CÁLCULO DE LA COMPRESIBILIDAD ISOTÉRMICA

Para calcular la compresibilidad isotérmica de nuestro modelo se emplea como herramienta principal el ajuste de las medidas efectuadas y presentadas en Breuer^[70] y Rehage^[71], de la compresibilidad isotérmica κ_T del poliestireno atáctico. Para ello, se procede siguiendo los pasos que se describen a continuación.

Para conocer la compresibilidad isotérmica nos servimos de la ecuación de estado $\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$.

S se considera como la unión de la entropía constituida por la diferencia de entropía traslacional ΔS_{tras} y la entropía configuracional S_c , ecuaciones 2.2.6 y 3.1.4 respectivamente. Esta relación es

$$S(T) = \Delta S_{tras} + S_c = n_0 k \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_g} + \ln \frac{V}{V_g} \right\} - R V_0 \ln V_0 + R [f \ln(z-2) - f \ln f - (1-f) \ln(1-f)] . \quad (3.3.1)$$

A diferencia de la ecuación 1.12.2, V_0 no representa el volumen libre en la red sino la fracción de volumen libre $\frac{c n_0}{c x n_x + c n_0} \approx \frac{n_0}{x n_x}$. La escala de temperatura está en grados Kelvin.

Para conocer las variaciones del volumen con la presión, al derivar la entropía con respecto al volumen a temperatura constante, se estima la función n_0 como una constante por ser una función de T . El proceso isotérmico se lleva a cabo sobre la isoterma $T_{iso} = 388.4 \text{ K}$ ($115.25 \text{ }^\circ\text{C}$), la cual es la temperatura más cercana^[72] al valor de T_g (378 K) y se encuentra dentro del intervalo de temperaturas de interés.

Hay que considerar las igualdades procedentes del volumen total (ecuación 3.2.1): $V = V_{n_0} + V_g$ y

$V_0 = \frac{V_{n_0}}{V}$, con V_{n_0} que representa el volumen desocupado y V_g que simboliza la parte cristalina. El

resultado es la igualdad que se muestra a continuación

$$\frac{P}{T} = \frac{n_0 k}{V} - R \frac{V_g}{V^2} (1 + \ln V_0) + R \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V_g}{\partial V} \right)_T (1 + \ln V_0). \quad (3.3.2)$$

Identifíquese en ella a la parcial $\left(\frac{\partial V_g}{\partial V} \right)_T$ como el cociente $\left(\frac{\partial V_g}{\partial P} \right)_T / \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\kappa_g}{\kappa_l} \frac{V_g}{V}$,

de manera que la ecuación 3.3.2 adquiere la forma descrita enseguida:

$$\frac{P}{T} = \frac{n_0 k}{V} - R \frac{V_g}{V^2} (1 + \ln V_0) + R \frac{\kappa_g}{\kappa_l} \frac{V_g}{V^2} (1 + \ln V_0). \quad (3.3.3)$$

Con el fin de llegar a la expresión de la compresibilidad, se multiplica ahora por VT para obtener

$$PV = n_0 k T - \left[1 - \frac{\kappa_g}{\kappa_l} \right] R T \frac{V_g}{V} (1 + \ln V_0). \quad (3.3.4)$$

Dado que $\ln x \approx x - 1$ para $2 \geq x > 0$, se ve que $(1 + \ln V_0) \approx V_0$, lo cual significa que se tienen tres factores menores que la unidad que pueden despreciarse. De manera que la ecuación 3.3.4 toma la forma

$$PV = n_0 kT = L(T, P), \quad (3.3.5)$$

la cual es la expresión del gas ideal y es una función de la temperatura y de la presión, debido a que $n_0 = n_0(T, P)$ y $E_h = E_h(P)$.

Derivando la ecuación 3.3.5 con respecto a la presión a T constante y restando V a ambos lados se consigue la relación

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left[\frac{\partial L(T, P)}{\partial P} \right]_T - V. \quad (3.3.6)$$

Al multiplicar por $-\frac{1}{P}$ y despejando P , la ecuación 3.3.6 adquiere la forma

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T P = V - \left[\frac{\partial L(T, P)}{\partial P} \right]_T. \quad (3.3.7)$$

Identifíquese la parcial como

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \kappa_T V, \quad (3.3.8)$$

que corresponde a la evaluación del coeficiente de compresibilidad isotérmica específica. La evaluación del coeficiente de compresibilidad requiere del conocimiento de la función $L(T, P)$, ecuación 3.3.5, para conocer explícitamente la función E_h dependiente de P . Para esto se requiere introducir dicha dependencia, ya sea por medio de considerar una ecuación de estado reportada en la literatura, o utilizando datos experimentales de la compresibilidad isotérmica.

En Rehage^[71] se presenta la figura 3.3.1, donde se muestra los datos del coeficiente de compresibilidad isotérmica por unidad de volumen como $\kappa_T V = -\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$. En la figura se observa la compresibilidad

isotérmica específica de un poliestireno atáctico en el intervalo de temperatura definido entre 373-523K hasta presiones de 10kb.

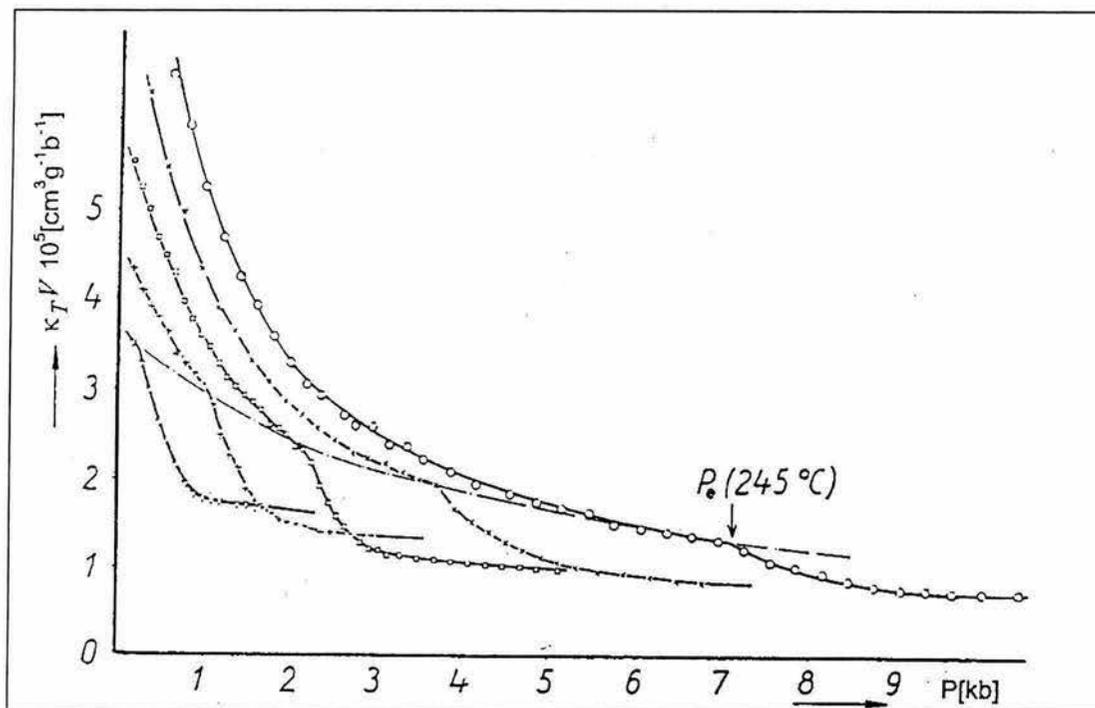


Fig. 3.3.1 Compresibilidad isotérmica específica $\kappa_T V$ en $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{bar}^{-1}$ de poliestireno atáctico vs P en kilobares. ∇ 107°C, $+$ 126°C, \square 155.1°C, \times 194.9°C y \circ 245°C (516K). La curva de rayado punteado es límite del principio de vitrificación.^[71]

En el intervalo líquido, por arriba de la curva de rayado punteado la compresibilidad a temperatura constante decrece como una hipérbola. Las torceduras muestran el comienzo del intervalo de congelamiento; por ejemplo, en la isoterma con $T = 245^\circ\text{C}$ (o sea, 516K) la presión es $P_e = 7 \text{ kb}$. Para nuestro trabajo no son de interés los datos experimentales situados más allá de dicha temperatura. La curva que nos interesa corresponde a la curva trazada con círculos de temperatura menor a los 245°C (516K). Los datos obtenidos de la curva se muestran en la tabla 3.3.1.

| | P (kb) | $\kappa_T V$ (cm ³ /gb) | | P (kb) | $\kappa_T V$ (cm ³ /gb) |
|----|-------------|---------------------------------------|----|------------|---------------------------------------|
| 1 | 0.487825694 | 6.629328263 | 15 | 3.34514785 | 2.45323486 |
| 2 | 0.691299764 | 6.04554902 | 16 | 3.53411316 | 2.30725689 |
| 3 | 0.888950249 | 5.351656127 | 17 | 3.86545509 | 2.16901782 |
| 4 | 1.112756664 | 4.780701366 | 18 | 4.16777951 | 2.02560474 |
| 5 | 1.316230734 | 4.322380931 | 19 | 4.56308048 | 1.92575067 |
| 6 | 1.519704804 | 4.020209614 | 20 | 4.88282544 | 1.8310264 |
| 7 | 1.726090667 | 3.674567727 | 21 | 5.17059089 | 1.76447176 |
| 8 | 1.938300115 | 3.387785787 | 22 | 5.49033586 | 1.71578296 |
| 9 | 2.1359506 | 3.149648432 | 23 | 5.77815151 | 1.58775925 |
| 10 | 2.313268738 | 3.021624729 | 24 | 6.09046639 | 1.54221023 |
| 11 | 2.598122396 | 2.791182063 | 25 | 6.3927406 | 1.49949144 |
| 12 | 2.740549224 | 2.681112634 | 26 | 6.68356845 | 1.45681688 |
| 13 | 2.941111502 | 2.668288153 | 27 | 6.98870425 | 1.40658029 |
| 14 | 3.138761986 | 2.473709813 | | | |

Tabla 3.3.1 Datos obtenidos de la curva de la compresibilidad isotérmica específica $\kappa_T V$.^[71]

Prosiguiendo con el cálculo, de las ecuaciones 3.3.7 y 3.3.8, se tiene la forma alternativa

$$\kappa_T V P = V - \left[\frac{\partial L(T, P)}{\partial P} \right]_T \quad (3.3.9)$$

Para precisar V como función de la presión se emplea la ecuación de Tait,^[72] ecuación que es aplicable a polímeros amorfos en el estado líquido^[73, 74] así como en el estado vítreo y que generalmente se escribe como

$$1 - \frac{V}{V_a} = C \ln \left[1 + \frac{P}{B(T)} \right].$$

El parámetro B es evaluado en la isoterma $T_{iso} = 388.55 \text{ K}$ y equivale a $B(T_{iso}) = 2.169 \times 10^3 \exp(-0.00331 T_{iso}) = 1480.37$ bares; $C = 0.0894$, V y V_a son los volúmenes específicos del polímero a la presión P . V_a es una función de la temperatura y es el volumen

específico del poliestireno que corresponde a la presión de 1 bar; su valor es $V_a = 0.9854 \text{ cm}^3/\text{g}$. El parámetro B varía exponencialmente con la temperatura, es independiente de P y tiene una correspondencia con el líquido y el vidrio en dos regiones bien definidas.

Nótese que esta información es adicional al modelo, en vista de que V en el modelo se formula en términos de la función de huecos n_0 y a su vez n_0 queda definido por la energía de formación de huecos E_h .

Despejando V de la ecuación de Tait y sustituyendo en la ecuación 3.3.9 se llega a

$$\kappa_T VP = V_a \left\{ 1 - C \ln \left[1 + \frac{P}{B(T_{\text{iso}})} \right] \right\} - \left[\frac{\partial L(T_{\text{iso}}, P)}{\partial P} \right]_{T_{\text{iso}}} \quad (3.3.10)$$

Multiplicando ahora por $1/V_a$ y luego restando 1 se obtiene el coeficiente de compresibilidad térmica a analizar,

$$\frac{\kappa_T VP}{V_a} - 1 = -C \ln \left[1 + \frac{P}{B(T_{\text{iso}})} \right] - \frac{1}{V_a} \left[\frac{\partial L(T_{\text{iso}}, P)}{\partial P} \right]_T \quad (3.3.11)$$

Al evaluar los puntos $\kappa_T V$ de la tabla 3.3.1 en el lado izquierdo de la ecuación 3.3.11 con los valores correspondientes de P y V_a , se encuentran los datos de la tabla 3.3.2. Dichos datos están representados

| | P (b) | $\frac{\kappa_T VP}{V_a} - 1$ | | P (b) | $\frac{\kappa_T VP}{V_a} - 1$ |
|---|------------|-------------------------------|----|------------|-------------------------------|
| 1 | 0.48782569 | 2.28187199 | 15 | 3.34514785 | 7.32802246 |
| 2 | 0.69129976 | 3.24120825 | 16 | 3.53411316 | 7.27492077 |
| 3 | 0.88895025 | 3.82784255 | 17 | 3.86545509 | 7.50846457 |
| 4 | 1.11275666 | 4.39857652 | 18 | 4.16777951 | 7.56735734 |
| 5 | 1.31623073 | 4.77354438 | 19 | 4.56308048 | 7.91755156 |
| 6 | 1.5197048 | 5.20005263 | 20 | 4.88282544 | 8.07304881 |
| 7 | 1.72609067 | 5.43661159 | 21 | 5.17059089 | 8.25853626 |
| 8 | 1.93830012 | 5.66383761 | 22 | 5.49033586 | 8.55979774 |

| | | | | | |
|----|------------|------------|----|------------|------------|
| 9 | 2.1359506 | 5.82717014 | 23 | 5.77815151 | 8.31024308 |
| 10 | 2.31326874 | 6.09339357 | 24 | 6.09046639 | 8.531946 |
| 11 | 2.5981224 | 6.35927809 | 25 | 6.3927406 | 8.72788698 |
| 12 | 2.74054922 | 6.45658733 | 26 | 6.68356845 | 8.88099788 |
| 13 | 2.9411115 | 6.96400749 | 27 | 6.98870425 | 8.9758206 |
| 14 | 3.13876199 | 6.87942594 | | | |

Tabla 3.3.2 Valores del coeficiente de compresibilidad $\frac{\kappa_T VP}{V_a} - 1$.

en la curva de la figura 3.3.2. Lo que se desea hacer ahora es ajustar una curva a los puntos que

determinan la compresibilidad isotérmica $\frac{\kappa_T VP}{V_a} - 1$. Se encuentra una ecuación de la forma $rP^{1/2} + m$

con los coeficientes $r = 3.1571795$ y $m = 1.0685923$. El ajuste se muestra en la figura 3.3.2.

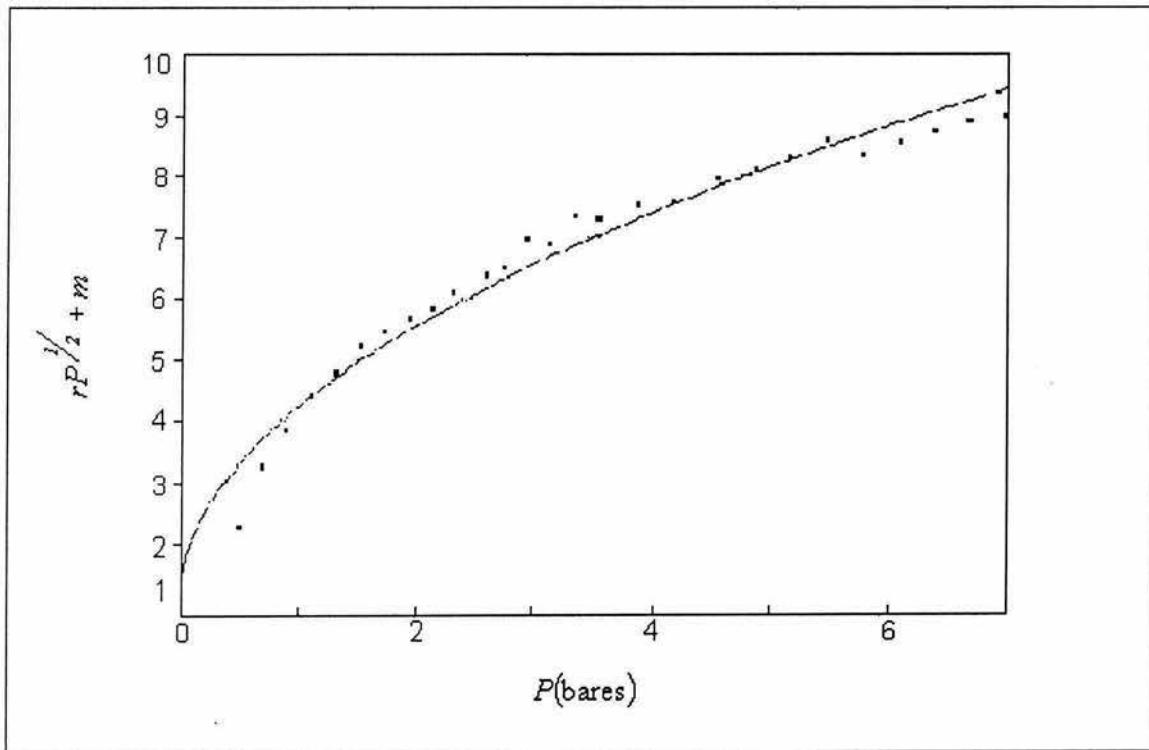


Fig. 3.3.2 La curva descrita por puntos corresponde al coeficiente de compresibilidad isotérmica específica $\frac{\kappa_T VP}{V_a} - 1$.

La curva continua es un ajuste de $\frac{\kappa_T VP}{V_a} - 1$ y su ecuación es de la forma $rP^{1/2} + m$ con $r = 3.1571795$ y $m = 1.0685923$.

La curva continua es el ajuste a la gráfica y su ecuación es la siguiente:

$$\frac{\kappa_T VP}{V_a} - l = rP^{1/2} + m. \quad (3.3.12)$$

La figura muestra una curva en donde el coeficiente de compresibilidad específico $\frac{\kappa_T VP}{V_a} - l$ aumenta lentamente a medida que se incrementa la presión; tiene la forma de una hipérbola que pasa por el origen. Para valores muy pequeños de P la pendiente tiene un valor máximo que va disminuyendo hasta hacerse casi constante. En cambio, el coeficiente de compresibilidad en la figura 3.3.1 es de forma exponencial.

En el capítulo anterior, la energía de formación de huecos E_h se manejó como un valor constante ya que no depende de la temperatura; sin embargo, esta energía si depende de la presión. El siguiente paso a seguir es encontrar una expresión de la energía E_h que describa su comportamiento como una función de la presión. Para ello, se igualan las ecuaciones 3.3.11 y 3.3.12, y se despeja la parcial $\left[\frac{\partial L(T_{\text{iso}}, P)}{\partial P} \right]_T$, encontrando que

$$\left[\frac{\partial L(T_{\text{iso}}, P)}{\partial P} \right]_T = -V_a \left\{ rP^{1/2} + m + C \ln \left[1 + \frac{P}{B(T_{\text{iso}})} \right] \right\}. \quad (3.3.13)$$

Para conocer la función $L(T_{\text{iso}}, P)$ basta con integrar la ecuación anterior. Se obtiene la expresión que aparece a continuación.

$$L(T_{\text{iso}}, P) = V_a \left\{ \frac{2}{3} rP^{3/2} + mP + C \left[P \left(\ln \left(\frac{P+B}{B} \right) - 1 \right) + B \ln(P+B) \right] \right\}. \quad (3.3.14)$$

Al evaluar el resultado de la integral cuando $P = 1$ bar se encuentra el valor constante 969.3 dinas/g.

Conociendo $L(T_{\text{iso}}, P)$ y volviendo a la ecuación 3.3.5, puede establecerse la relación entre $L(T_{\text{iso}}, P)$ y $E_h(P)$. Recuérdese que

$$L(T_{\text{iso}}, P) = n_0 k T_{\text{iso}} = v R \exp \left(-\frac{E_h}{RT_{\text{iso}}} \right) T_{\text{iso}}. \quad (3.3.15)$$

Despejando la exponencial y aplicando logaritmo natural a ambos lados de la ecuación 3.3.15, se conoce la energía de interacción $E_h = E_h(P)$. Se obtiene una ecuación precedida por un signo menos. Es por ello por lo que se realiza el cambio $E_h' = -E_h(P)$ con el objeto de evitar la propagación de un signo que resulte indeseable en el resultado, de modo que la energía necesaria en la producción de un hueco no sea negativa. Posteriormente, se recupera el signo y se considera, además, una constante adicional. La expresión resultante para la energía es la siguiente

$$E_h(P) = RT_{\text{iso}} \ln \left[\frac{V_a}{\nu R_c T_{\text{iso}}} \left\{ \frac{2}{3} r P^{3/2} + mP + C \left[P \left(\ln \left(\frac{P+B}{B} \right) - 1 \right) + B \ln(P+B) \right] \right\} \right] + \text{Cte.} \quad (3.3.16)$$

Al evaluar $E_h(P)$ en la temperatura de la isoterma $T_{\text{iso}} = 388.55 \text{ K}$, la ecuación 3.3.16 toma la forma alternativa

$$E_h(P) = RT_{\text{iso}} \ln \left[\frac{V_a}{\nu R_c T_{\text{iso}}} \left\{ \frac{2}{3} r P^{3/2} + mP + C \left[(P+B) \ln(P+B) - P(1 + \ln B(T_{\text{iso}})) \right] \right\} \right] - RT_{\text{iso}} \ln \left[\frac{I}{\nu R_c T_{\text{iso}}} (955.15 \text{ dinas/g}) \right] + 120.97 \text{ J/g} \quad (3.3.17)$$

El valor R es la constante de los gases, R_c corresponde a la misma constante pero en las unidades 0.8×10^6 dinas·cm/gK, $\nu = 8.82$ es el cociente de volúmenes molares para el poliestireno^[17], $V_a = 0.9854 \text{ cm}^3/\text{g}$ y es el volumen específico del poliestireno, B es un parámetro que varía exponencialmente con la temperatura y es $B(T_{\text{iso}}) = 1480.37$ bares y $C = 0.0894$.^[72] La constante también tiene una parte de forma logarítmica y un valor constante 120.97 J/g que pertenece al valor de la energía de interacción a la temperatura de la isoterma $T_{\text{iso}} = 388.55 \text{ K}$ -para el poliestireno- cuando la fracción $n_0/N = 0.18$.

La gráfica resultante de la relación 3.3.17 es la figura 3.3.3 para una temperatura constante $T_{\text{iso}} = 388.55 \text{ K}$.

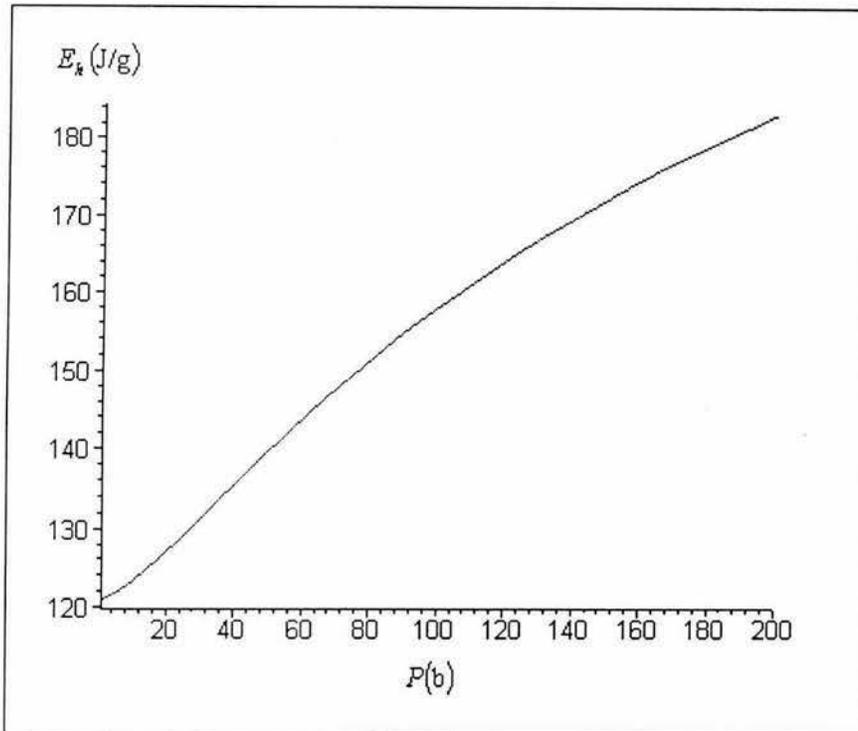


Fig. 3.3.3 Gráfica de la función de la energía de interacción para la formación de huecos en la red $E_h(P)$. Los parámetros empleados para su cálculo son los siguientes: $R = 0.08 \text{ J/gK}$, $R_c = 0.8 \times 10^6 \text{ dinas}\cdot\text{cm/gK}$, $T_{\text{iso}} = 388.55 \text{ K}$, $r = 3.1571795$, $m = 1.0685923$, $C = 0.0894$, $B(T_{\text{iso}}) = 1480.37 \text{ bares}$ y $V_a = 0.9854 \text{ cm}^3/\text{g}$. El valor 120.97 J/g es la energía de interacción E_h a la temperatura de la isoterma T_{iso} con $\nu = 8.82$ para la fracción $n_0 / N = 0.18$.

Es evidente que al aumentar la presión se incrementa la energía E_h , disminuyendo con ello el volumen. Se aprecia un leve cambio de concavidad en la curvatura alrededor de los 20 bares. La pendiente aumenta notoriamente en el intervalo de presión de 20 a 80 bares aproximadamente para después disminuir progresivamente, denotando una ligera concavidad hacia abajo. En dicho intervalo, se observa una línea recta, la cual indica que la energía $E_h(P)$ es directamente proporcional a la presión en esa parte de la curva. También se observa que para presiones elevadas los cambios en la energía son menos pronunciados.

Al tomar en cuenta la función $E_h(P)$ para conocer la forma de la fracción de espacio vacío

$$\frac{n_0}{N} = 8.82 \exp\left(\frac{-E_h}{RT_{\text{iso}}}\right),$$

resulta la figura 3.3.4. La temperatura se fijó a la temperatura de la isoterma

$T_{\text{iso}} = 388.55 \text{ K}$ que corresponde al material de análisis.^[72] En la gráfica se observa que al incrementarse la presión, la fracción n_0/N decrece cambiando la concavidad de la curva. En el intervalo de presión de 5 a 72 bares aproximadamente la caída en la fracción de espacio vacío es más pronunciada mientras que a presiones más elevadas el cambio de la pendiente disminuye con menor brusquedad.

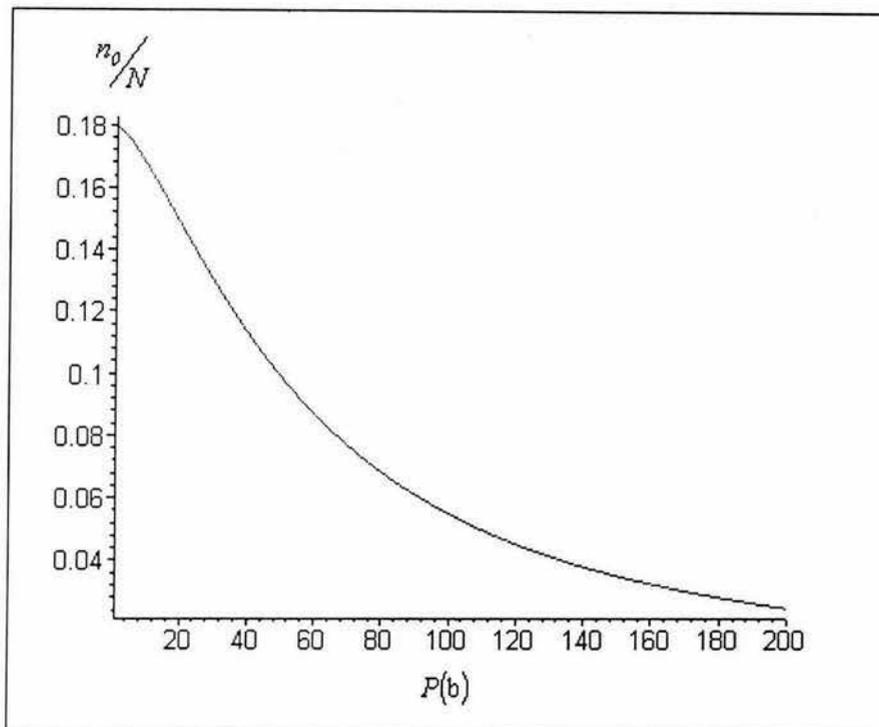


Fig. 3.3.4 Gráfica de la fracción de espacio vacío n_0 / N . La temperatura se considera constante y se toma como valor de la temperatura el valor de la isoterma $T_{\text{iso}} = 388.55 \text{ K}$ correspondiente al poliestireno. El valor de n_0 / N decrece a medida que aumenta la presión.

Si se grafica ahora la fracción de espacio vacío con diferentes valores fijos de la energía de formación de huecos E_h , se obtiene la figura 3.3.5 que denota, en todos los casos y para todas las energías, rectas de pendientes positivas.

El valor de la energía 57.7 J/g para el poliestireno, se presenta en Thomas et al^[60] mientras que Sperling^[17] reporta un valor de 75.14 J/g.

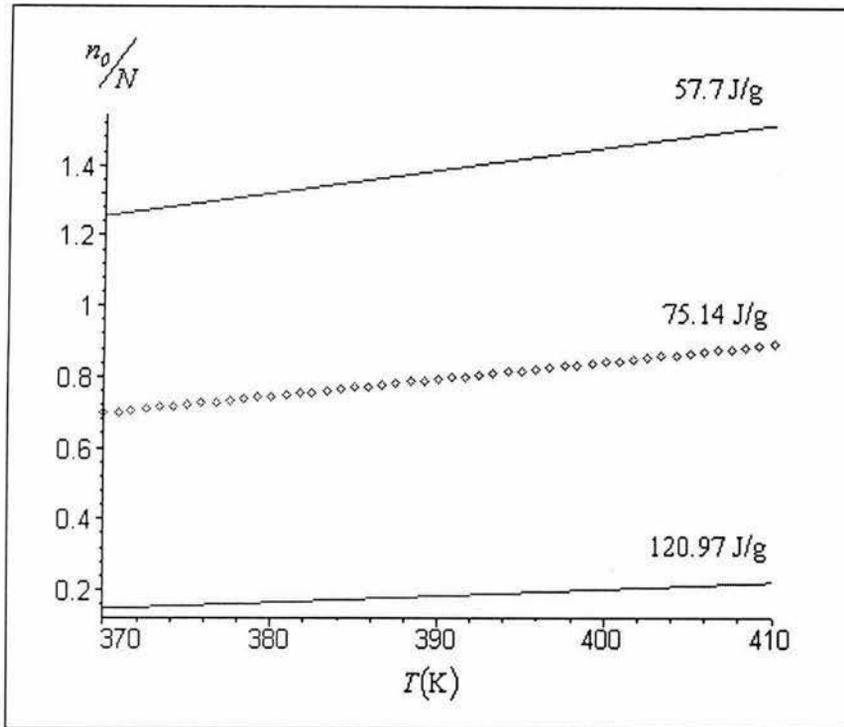


Fig. 3.3.5 La gráfica muestra la fracción de espacio vacío n_0 / N para un valor constante de la energía de formación de huecos $E_h=120.97 \text{ J/g}$, $R = 0.08 \text{ J/gK}$ y $\nu = 8.82$.

La mayor de las pendientes corresponde al valor de la energía 57.7 J/g lo que indica que a menor energía E_h la pendiente es mayor. Sin embargo, dado que las tres pendientes son del orden de magnitud 10^{-3} se consideran despreciables y esto indica que la energía E_h es independiente de la temperatura y reafirma que solamente es función de la presión.

3.4 CONCLUSIONES DE CAPÍTULO 3

1. Se presentan dos expresiones de la forma WLF para el cálculo de la viscosidad: experimental y teórica. Referente a la relación teórica, ecuación de Adam-Gibbs, se evalúa respecto a cuatro entropías diferentes llamadas entropía configuracional del modelo de red (DiMarzio-Dowell) S_c , del modelo traslacional S_{Tot} , entropía experimental S_{exp} y entropía S_α asociada al modo α .

2. Las gráficas del factor de corrimiento logarítmico de todas las expresiones teóricas son aparentemente lineales, no presentan concavidad, lo cual es coherente por ser expresiones tipo Arrhenius. Sin embargo, solamente la viscosidad en función de la entropía configuracional comparte el mismo orden de magnitud de la gráfica experimental de la ecuación WLF. Esto sin tomar en cuenta el efecto cinético aquí propuesto.
3. En estos términos, tenemos una paradoja. El efecto cinético es necesario para explicar el comportamiento del calor específico configuracional, mismo que no se requiere para explicar el comportamiento de la propiedad de la viscosidad. La explicación de esta paradoja pudiera encontrarse en el hecho de que la manera de comparar el modo α ($\Delta C_{p\alpha}$) y la viscosidad (η) no sea la más adecuada y deba realizarse de una manera diferente. Esta explicación se deja para un trabajo posterior.
4. Por otra parte, el cálculo del coeficiente de expansión térmica con las ecuaciones presentadas en este modelo es consistente aunque la entropía depende de parámetros que a su vez, son dependientes de la presión y de la temperatura lo cual se discute al final de este capítulo. La entropía propuesta en este modelo no es una función de estado general sino parcial. En efecto, los cambios del volumen con la temperatura se establecen por medio de la teoría del volumen libre y no por medio de la ecuación de estado entrópica.
5. El modelo propuesto en relación al cálculo del coeficiente de expansión térmica confirma que la energía de formación de huecos E_h no es una función de la temperatura.
6. Por otro lado, considerando el coeficiente de compresibilidad isotérmica específica $\kappa_T V$ se encuentra que la energía de formación de huecos E_h es en efecto una función de la presión.

CONCLUSIONES GENERALES

El propósito principal de este trabajo radica en proponer un modelo de efecto cinético que complemente el modelo de red basado en los trabajos de Gibbs-DiMarzio-Dowell.

El modelo cinético incluye, además de la entropía configuracional, una contribución de tipo traslacional; esto es, el modelo completo consiste de un subsistema de n_0 sitios vacíos y flexiones de cadena polimérica (fracción de flexiones f), donde los monómeros ocupan y desocupan los sitios vacíos contiguos a ellos, de manera que estos avanzan y se desplazan a través de la red.

Es de notarse que el efecto traslacional se origina en los espacios vacíos de la red del material vítreo o líquido sobreenfriado y las moléculas del material utilizan este espacio vacío para realizar una traslación.

El efecto cinético se ha formulado en términos de la Mecánica Estadística y se ha encontrado una expresión para la entropía y el calor específico a presión constante.

Con este modelo, se ha podido describir una contribución a las propiedades térmicas como la entropía y el calor específico a presión constante (la capacidad calorífica de la relajación α), y los coeficientes de expansión térmica y compresibilidad isotérmica de un líquido sobreenfriado (en este caso poliestireno atáctico), durante la transición al estado vítreo. Además, se ha encontrado una expresión para la energía de formación de huecos E_h como una función de la presión.

Este modelo es aplicable para cualquier tipo de sustancia y se aplica de manera particular al poliestireno atáctico.

En el modelo de efecto cinético se consideran las hipótesis físicas siguientes:

1. Para conocer la relación de la entropía traslacional, se estima inicialmente los n_0 espacios vacíos como si se trataran de n_0 cuasipartículas virtuales que se comportan como partículas de gas ideal.
2. El movimiento de huecos o moléculas se manifiesta individualmente.

3. Una partícula se desplaza a un hueco vecino en forma instantánea.
4. Todos los huecos son capaces de desplazarse.

Con respecto a lo anterior, se obtienen las conclusiones siguientes:

1. Es en el intervalo de temperaturas $T_g < T < T_c$, donde T_g es la temperatura de transición vítrea y T_c es la temperatura de entrecruzamiento, donde la entropía y el calor específico configuracionales experimentales poseen dos contribuciones separables: el modo de relajación α y el modo de relajación β . El calor específico en la región de temperaturas de la relajación α se expresa como la igualdad $\Delta C_{p\alpha} = \Delta C_{pConf} - \Delta C_{p\beta}$.
2. A partir de datos de poliestireno atáctico reportados experimentalmente^[60], se determinan las capacidades caloríficas a presión constante correspondientes al líquido sobreenfriado, al vidrio y al cristal, en $T_g < T$.
3. Alrededor de la temperatura de la transición vítrea del poliestireno atáctico $T_g = 378 \text{ K}$, el valor del calor específico configuracional total ΔC_{pConf} es aproximadamente de 0.334 J/gK.
4. Para este mismo material se encuentra que el calor específico de la relajación α , $\Delta C_{p\alpha}$, es 0.301 J/gK. Mientras que para el calor específico configuracional del modelo de red de Gibbs-DiMarzio-Dowell, C_{pC} , en la misma temperatura, es 0.0774 J/gK.
5. Al considerar el calor específico configuracional ΔC_{pConf} y al relacionarlo con los valores teóricos del modelo propuesto por Gibbs-DiMarzio-Dowell, C_{pC} , se encuentra que hay una diferencia notable debido a que al tomar en cuenta este modelo, no es posible alcanzar los valores obtenidos experimentalmente. Para explicar esta diferencia se propone emplear el modelo cinético de efecto traslacional en vidrios alrededor de T_g .
6. La contribución traslacional, $C_{p_{trns}}$, tiene el valor constante 0.2972 J/gK.

7. Para reproducir el valor experimental de la capacidad calorífica $\Delta C_{p\alpha}$, se toman en cuenta las contribuciones del modelo cinético.

8. El resultado presentado por medio del modelo cinético en $T = T_c$ es

$$C_{pC}(T_c) + C_{pTras} = 0.0748 \text{ J/gK} + 0.2972 \text{ J/gK} = 0.3721 \text{ J/gK},$$

que al compararse con $\Delta C_{p\alpha} = 0.301 \text{ J/gK}$ se observa que difieren en las centésimas. Al comparar con la literatura, DiMarzio et al^[51] reporta, en $T = T_g$, una cantidad 0.31 J/gK del valor teórico de ΔC_{pConf} y 0.34 J/gK que corresponde al valor experimental. También O'Really^[48] presenta la cantidad 0.34 J/gK .

9. Los resultados obtenidos por medio del modelo cinético no están muy lejos de los reportados en la literatura.

10. También podría aceptarse el efecto traslacional reducido en un factor que refleje las restricciones entre moléculas. La cuantificación de este efecto no está disponible.

11. Por otro lado, en cuanto al cálculo de la viscosidad del poliestireno mediante el modelo cinético, se parte de dos expresiones. De la literatura^[68] se toman los datos experimentales que corresponden a una ecuación tipo WLF. Para evaluar en forma teórica y comparar con los datos experimentales se analiza el factor de corrimiento de la ecuación de Adam y Gibbs evaluado en diversas entropías. La primera de ellas es la entropía configuracional del modelo de red de DiMarzio-Dowell S_c , las siguientes son las entropías del modelo cinético S_{Tot} , y las correspondientes a los calores específicos configuracional experimental (ΔC_{pConf}) y de la relajación α ($\Delta C_{p\alpha}$), es decir, S_{exp} y S_α , respectivamente.

12. Los gráficos del factor de corrimiento para cada una de las entropías muestran rectas aparentes en el intervalo de temperatura cercano a la temperatura de transición vítrea $T_g = 350 \text{ K}$ (fracción de poliestireno de peso molecular $M = 6650$); son expresiones tipo Arrhenius. Sin embargo, sólo la recta que representa el factor de corrimiento en función de la entropía configuracional S_c , es la más cercana

a la ecuación experimental WLF; los demás resultados se encuentran bastante alejados de los resultados experimentales.

13. Por lo tanto, cuando se obtiene el parámetro de la viscosidad de un vidrio utilizando la ecuación de Adam-Gibbs, se encuentra que con respecto a la comparación teórica-experimental no hay necesidad de incluir el efecto propuesto.

14. Se tiene entonces una paradoja: El modelo cinético se requiere para complementar y explicar el comportamiento del calor específico configuracional $\Delta C_{p\ Conf}$ pero no es necesario para justificar el comportamiento de la viscosidad. Quizá la manera de comparar la aportación de la relajación α con la propiedad de la viscosidad no sea la más adecuada y/o haya otros factores que no se han considerado en este trabajo que tengan una fuerte participación. Es evidente que al comparar la $\Delta C_{p\ Conf}$ experimental con los modelos propuestos faltan grados de libertad para una explicación calorimétrica satisfactoria.

15. Con respecto a esta discrepancia, en trabajos presentados por Angell se presenta una controversia al utilizar la relación de Adam-Gibbs y la entropía configuracional^[43], por lo que de momento no se tomaría esto como un argumento para desechar la hipótesis de efecto traslacional en vidrios.

16. La entropía del modelo cinético es una función de estado parcial, no corresponde a una función de estado general; y los cambios del volumen con la temperatura se establecen mediante la teoría del volumen libre. De aquí se tiene la dificultad de obtener el coeficiente de expansión térmica en forma exacta.

17. Considerando válido el modelo propuesto, se logran dos conclusiones concernientes al coeficiente de expansión térmica, se encuentra que la energía de formación de huecos no es función de la temperatura. Asimismo, utilizando el coeficiente de compresibilidad isotérmica se encuentra que esta energía es dependiente de la presión.

18. Igualmente, gracias a la hipótesis del efecto cinético traslacional en vidrios se obtiene una expresión para calcular la energía de formación de huecos E_h la cual era una cantidad desconocida respecto a las variaciones de presión.

El modelo cinético tiene algunas limitaciones que deberán tomarse en cuenta para un análisis más profundo en trabajos posteriores. Éstas son las siguientes:

- a) Hay huecos que no se mueven porque están atrapados. Según Adam-Gibbs^[28] hay huecos que no participan en los reordenamientos cooperativos.
- b) El número de n_0 cuasipartículas es una aproximación.
- c) El modelo se deberían tomar en cuenta los reordenamientos cooperativos, Glarum.^[55]
- d) La diferencia radica principalmente en que más de un hueco puede necesitarse cuando se requiere de movimientos cooperativos y los tiempos involucrados son mayores; es decir, los tiempos de salto o de relajación son diferentes. Así, para que un segmento polimérico se mueva de su posición inicial a un sitio adyacente, primero debe existir un volumen vacío crítico (porque debe contener al segmento en su totalidad) antes de que el segmento pueda saltar.^[54]
- e) Si hay un tiempo de retraso para ocupar una celda vacía, no todas las celdas contribuyen en forma simultánea al efecto cinético, por lo que debe haber un factor que depende de T que modifique este efecto.
- f) Según Glarum^[55] el número de huecos supera al de moléculas que se mueven, teniendo entonces una entropía traslacional efectiva $(S_{tras})_{efectiva}$. Si esto fuera cierto, habrá un factor menor a uno de disminución en la entropía. Esto es

$$(S_{tras})_{efectiva} = g(S_{tras})_{ideal} \quad 0 < g < 1$$

El volumen libre no está homogéneamente distribuido y esto produce una difusión de defectos. Si ocurriera lo contrario, el sistema no se movería.

A pesar de que son varias las limitaciones a considerar en el modelo cinético, este resulta cuantitativamente aceptable, ya que proporciona valores bastante próximos a los experimentales, valores a los que no se puede llegar tan sólo con la aportación configuracional.

Como logro de este trabajo, se puede decir que se ha dado un avance cualitativo en la comprensión de la dinámica interna de los sistemas que realizan transición vítrea.

Queda para el futuro mejorar la formulación del modelo traslacional para que describa los aspectos cinéticos que involucra la teoría de Adam-Gibbs y se tenga compatibilidad con la propuesta de Glarum. Falta también extender el análisis a otras muestras que proporcionen los datos completos de las propiedades termodinámicas y cinéticas.

APÉNDICE

A.1 TACTICIDAD

Además del tipo, el número y el arreglo secuencial de los monómeros a lo largo de la cadena polimérica, es también importante el arreglo espacial de los grupos sustituyentes en la determinación de propiedades. Los diferentes arreglos espaciales posibles se conocen como la *tacticidad* de un polímero. Una conformación describe los arreglos geométricos de los átomos en la cadena polimérica mientras la configuración denota el arreglo estereoquímico de los átomos.^[27]

En el ordenamiento *sindiotáctico*, los átomos o los grupos de átomos ocupan alternadamente posiciones en lados opuestos de la cadena lineal, figura A.1. En los polímeros *isotácticos* todos los átomos están en el mismo lado de la cadena, mientras que el ordenamiento en los polímeros *atácticos* es totalmente aleatorio.

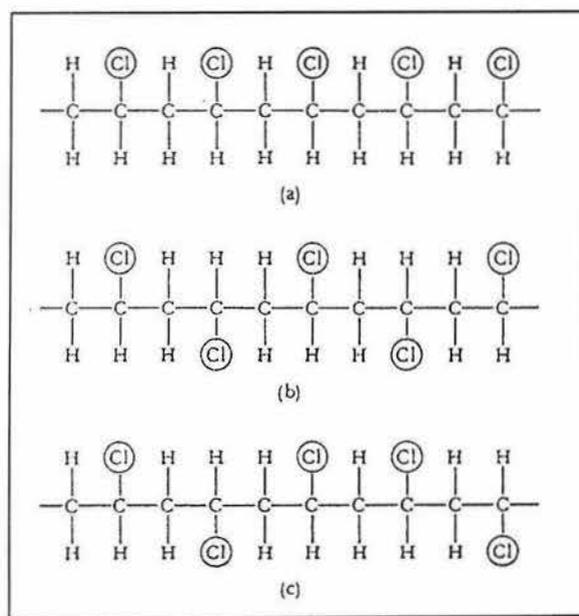


Fig. A.1 Tacticidad. (a) isotáctico, (b) sindiotáctico y (c) atáctico.^[27]

En general los polímeros tácticos (es decir; isotácticos o sindiotácticos) son parcialmente cristalinos debido a su regularidad a lo largo de la cadena;^[17] sin embargo, sus celdas unitarias y sus

temperaturas de fusión no son las mismas. El arreglo isotáctico normalmente proporciona una temperatura de transición vítrea más baja. Los polímeros atácticos son amorfos indicando la ausencia de todo orden cristalino. Además de la cristalinidad, otras propiedades tales como el comportamiento mecánico y térmico, pueden verse afectados por la tacticidad del polímero. Si un polímero específico es atáctico, isotáctico, o sindiotáctico depende de las condiciones específicas de la polimerización, tales como temperatura o la opción del solvente.

A.2 POLIESTIRENO ATÁCTICO, ISOTÁCTICO Y SINDIOTÁCTICO

Un acercamiento fundamental al entendimiento del estado sólido de los polímeros es a través de las medidas de su capacidad calorífica. Los polímeros presentan oportunidades inusuales a este respecto debido a que en muchos casos pueden prepararse con grados de cristalinidad muy amplios que van desde un estado amorfo a un estado altamente ordenado.^[76]

El poliestireno es uno de los polímeros sintéticos más antiguos e importantes. Hasta hace poco se producía sólo en su forma atáctica, pero actualmente se ha sintetizado material isotáctico cristalizabile, y así puede investigarse el efecto de los cambios tanto en la configuración molecular como en la cristalinidad en las propiedades térmicas.

El poliestireno atáctico no cristaliza. Dado que el ordenamiento de los átomos del poliestireno sindiotáctico tiene mayor similitud con el atáctico, es factible considerar como una aproximación la región que pertenece al material cristalino del poliestireno sindiotáctico para los cálculos pertinentes. En Smirnova et al^[77] se presenta una gráfica de la capacidad calorífica del poliestireno sindiotáctico en las unidades J/mol K.

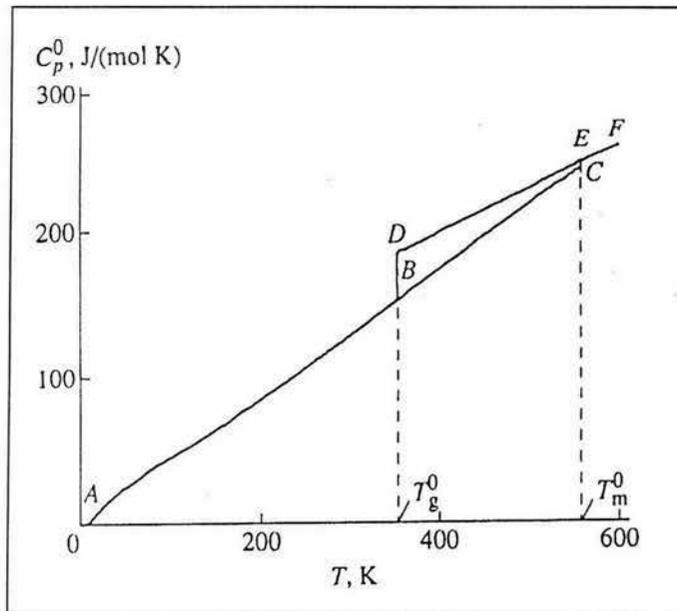


Fig. A.2.1 Dependencia de la temperatura de la capacidad calorífica del poliestireno sindiotático en el vidrio (AB), en el cristal (ABC); en los estado elastomérico (DE) y líquido (EF).^[76] Los intervalos BD y CE son los saltos de la capacidad calorífica a la vitrificación y a la fusión.^[77]

Por otra parte, en el sistema poliestireno atáctico-poliestireno isotáctico la temperatura de transición vítrea de ambos componentes es aproximadamente la misma. Así que, con el fin de justificar el trazo de la línea L_2 correspondiente al calor específico del material cristalino en la figura 2.5.2, se recurre a Karasz et al^[76]. En las figuras A.2.2 y A.2.3 se muestran las capacidades caloríficas del poliestireno atáctico y del poliestireno isotáctico. La temperatura de transición vítrea en este trabajo^[76] se define como la temperatura correspondiente al punto medio de la discontinuidad en C_p ; la temperatura vítrea es, en este caso, 362 K.

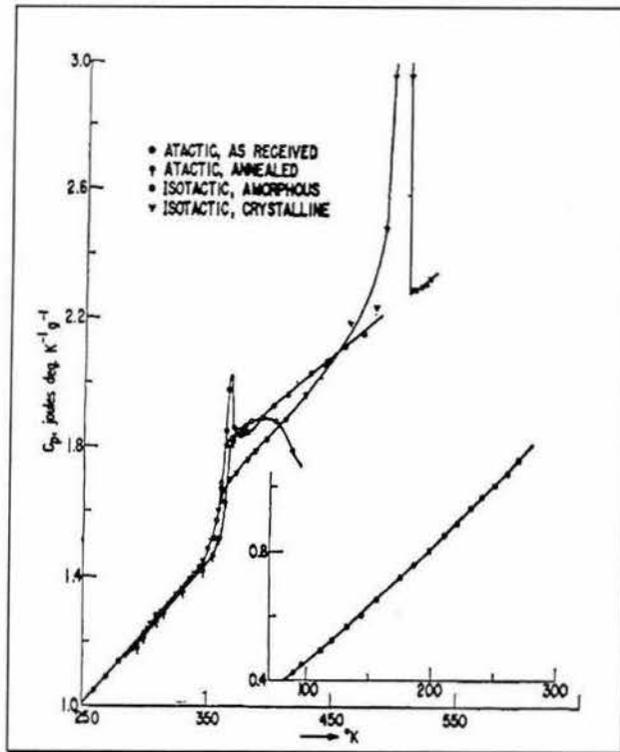


Fig. A.2.2 Capacidad calorífica del poliestireno atáctico e isotáctico.^[76]

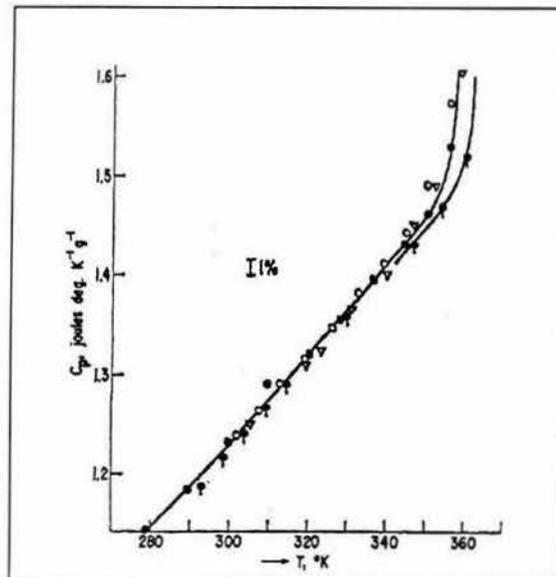


Fig. A.2.3 Capacidad calorífica del poliestireno atáctico e isotáctico por debajo de T_g .^[76] La temperatura de transición vítrea es en este caso de 362 K.

Puede observarse que ambas curvas, en temperaturas menores a T_g , están tan cerca que se superponen en algunos puntos. Este hecho respalda la propuesta planteada en el capítulo 2, figura 2.5.2, de que el calor específico del cristal del poliestireno atáctico, L_2 , esté muy próximo a la capacidad calorífica correspondiente al vidrio, recta L_3 .

REFERENCIAS

- [1] I. I. Perepechko, *An Introduction to Polymer Physics*, Mir, Moscow, (1981).
- [2] M. D. Ediger, C. A. Angell and S. R. Nagel, *J. Chem. Phys.*, **100** (31), 13200 (1996).
- [3] A. Eisenberg, *Physical Properties of Polymers*, 2nd ed., American Chemical Society, Washington, (1993).
- [4] S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, 2nd ed., Longman, New York, (1990).
- [5] G. Joos, *Theoretical Physics*, Dover, New York, (1986).
- [6] M. R. Carpenter, D. B. Davies and A. J. Matheson, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2451 (1967).
- [7] C. A. Angell, J. M. Sare, and E. J. Sare, *J. Phys. Chem.*, **82**, 2622 (1978).
- [8] J. M. O'Reilly and F. E. Karasz, *J. Polymer Sci., Part C*, No. 14, 49 (1966).
- [9] D. Turnbull and M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **34**, 120 (1961).
- [10] E. Donth, *The Glass Transition (Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials)*, Springer, Berlin, (2001).
- [11] F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, **30**, 748 (1959).
- [12] N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Dover, New York, (1967).
- [13] N. Saitô, K. Okano, S. Iwayanagi and T. Hideshima, "Molecular Motion in Solid State Polymers", In *Solid State Physics*, **14**, Academic Press, New York, (1963).
- [14] C. A. Angell and W. Sichina, *Annu. N. Y. Acad. Sci.*, **279**, 53 (1976).
- [15] R. Simha and R. F. Boyer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1003 (1962).
- [16] C. A. Daniels, *Polymers: Structure and Properties*; Technomic, Pennsylvania, (1989).
- [17] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, (1992).
- [18] R. N. Haward, *The Physics of Glassy Polymers*, Applied Science, London, (1973).
- [19] M. Zemansky, *Calor y Termodinámica*, McGraw Hill, México, (1994).
- [20] B. Hlaváček and J. Shánelová, *Macromol. Symp.*, **158**, 91 (2000).

- [21] G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2372 (1970).
- [22] G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4245 (1971).
- [23] F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, **24**, 418 (1956).
- [24] M. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, **29**, 1395 (1958).
- [25] L. Dagdug and L. S. García-Colín, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 2193 (1999).
- [26] C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids.*, **13**, 131 (1991).
- [27] J. R. Fried, *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall, New Jersey, (1995).
- [28] G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43** (1), 139 (1965).
- [29] C. A. Angell and D. L. Smith, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3845 (1982).
- [30] L. S. García-Colín, L. F. del Castillo and P. Goldstein, *Phys. Rev. B* **40**, 7040 (1989).
- [31] P. Goldstein, L. F. del Castillo and L. S. García-Colín, *Macromolecules*; **26** (4), 655 (1993).
- [32] P. Goldstein and L. S. García-Colín and L. F. del Castillo, *Physica A* **275**, 325 (2000).
- [33] D. Turnbull and M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1049 (1958).
- [34] G. S. Grest and M. H. Cohen, *Adv. Chem. Phys.*, **48**, 454 (1981).
- [35] J. H. Gibbs and E. A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.*, **28**, 373 (1958).
- [36] M. F. Shlesinger and E. W. Montroll, *Proc. Natl., Acad. Sci. U.S.A.*, **81**, 1280 (1984).
- [37] J. T. Bendler and M. F. Shlesinger, *J. Stat. Phys.*, **53**, 531 (1988).
- [38] A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471 (1951).
- [39] A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, **23**, 1471 (1952).
- [40] L. Dagdug and L. S. García-Colín, *Physica, A* **250**, 133 (1998).
- [41] M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
- [42] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley and Sons, New York, (1970).
- [43] R. Richert and C. A. Angell, *J. Chem. Phys.*, **108**, 9016 (1998).
- [44] J. deC. Christiansen and A. D. Drozdov, *Rheology of Silicate Glasses*, *Rheology Bulletin* published by The Society of Rheology, **71** 5 (2002).

- [45] G. P. Johari, *J. Chem. Phys.*, **12**, 8958 (2000).
- [46] E. A. DiMarzio, *Annu. N. Y. Acad. Sci.*, **371**, 1 (1981).
- [47] H. Van Swygenhoven and A. Caro, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1652 (1997).
- [48] J. M. O'Reilly, *J. Apply. Phys.*, **48** (10), 4043 (1977).
- [49] R. Kubo, *Statistical Mechanics*, 3rd ed., North-Holland, Amsterdam, (1965).
- [50] B. Wunderlich, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1052 (1960).
- [51] E. A. DiMarzio and F. Dowell, *J. Appl. Phys.* **50** (10), 6061 (1979).
- [52] Jiménez Pardo M.; *Modelo de Celdas de Flory para describir la Transición Vítrea en Materiales Poliméricos*; Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias, U. N. A. M.; 2000.
- [53] C. M. Guttman, *J. Phys. Chem.*, **56**, 627 (1972).
- [54] S. Matsuoka, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 907 (1981).
- [55] S. H. Glarum, *J. Chem. Phys.*, **33**, 639 (1960).
- [56] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, (1985).
- [57] N. Hirai and H. Eyring, *J. Appl. Phys.*, **29**, 810 (1958).
- [58] N. Hirai and H. Eyring, *J. Polymer Sci.*, **37**, 51 (1959).
- [59] S. Sastry, P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, *Nature*, **393**, 554 (1998).
- [60] L. C. Thomas, A. Boller, I. Okazaki and B. Wunderlich, *Elsevier Science, Thermochim. Acta*, **291**, 85 (1997).
- [61] M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3728 (1969).
- [62] U. Gaur and B. Wunderlich, *J. Phys. Chem., Ref. Data* **11** 313 (1982).
- [63] A. Boller, I. Okazaki and B. Wunderlich, *Elsevier Science, Thermochim., Acta* **284**, 1-19 (1996).
- [64] B. Wunderlich, and A. Boller, *Proc. 24th NATAS Conf., San Francisco, Sept. 10-13, S. A. Mikhail, ed.*, 136-141 (1995).
- [65] B. Wunderlich, *Pure Appl. Chem.*, **67**, 1919 (1965).
- [66] H. Judovits, R. C. Boop, U. Gaur and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys., Ed.*, **24**, 2725 (1986).

- [67] B. Wunderlich and L. D. Jones, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B 3**, 67 (1969).
- [68] A. A. Miller, *J. Polymer Sci. Part A*, **1**, 1857 (1963).
- [69] A. A. Miller, *J. Polymer Sci. Part A*, **1**, 1865 (1963).
- [70] H. Breuer and G. Rehage, *Kolloid-Z., Z. Polymere*, **216**, 159 (1967).
- [71] G. Rehage, *Ber. Bunsenges*, **74**, 796 (1970).
- [72] A. Quach. and R. J. Simha, *J. Appl. Phys., Chem.*, **42**, 4592 (1971).
- [73] A. Quach. and R. J. Simha, *Phys. Chem.*, **76**, 416 (1972).
- [74] R. Simha and T. Somecynsky, *Macromolecules*, **2**, 342 (1969).
- [75] S. Failau, H. Suzuki and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys., Ed.*, **22**, 379 (1984).
- [76] E. Karasz, H. E. Bair and J. M. O'Reilly, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2657 (1965).
- [77] N. N. Smirnova, B. V. Lebedev, G. P. Belov, O. N. Golodkov and A. G. Kabo, *Polym. Sci.*, **43**, 180 (2001).