

Gustavo Luengo Rico



MEZCLAS DE POLÍMEROS.
ESTUDIO DE SU
COMPATIBILIDAD

TESIS DOCTORAL

Director:

Ramón González Rubio

FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS

Departamento Química Física I
Madrid 1993

AGRADECIMIENTOS:

Mi más sincero agradecimiento a mi director de tesis y amigo Ramón González Rubio, por su gran apoyo y estímulo. Ha sido un placer el haber trabajado con él durante este proyecto.

Mi agradecimiento y recuerdo a todos mis compañeros de Universidad, con los cuales he compartido tan bellos momentos. Ahora que estamos más alejados estoy convencido de que todos los recordamos con nostalgia. Especialmente a mi amigo incondicional Antonio Rey que tanto me ha tenido que aguantar, y que junto con Arturo Gonzalo y Andrés García hemos formado un vínculo especial disfrutando de la ciencia y de escapadas a la sierra. Mi recuerdo a M^a Reyes Vigil y a nuestras largas charlas. No olvido a otros tantos compañeros: Coral Getino, Noé García, Arturo González, Valentín G. Baonza, Elena Junquera...

Destaco también a Francisco Ortega por su desinteresada ayuda y consejo, tanto de trabajo como personal en este último año; al Dpto. de Materiales y Producción Aeroespacial de la ETSI Aeronáuticos, y en especial a Margarita González por hacer posible varias de las técnicas utilizadas en este trabajo, y por su continua cooperación; a los medios del Servicio de Espectroscopía, que han hecho posible el estudio de correlación fotónica, y finalmente, al indispensable servicio del taller de vidrio.

A mi familia y a Jody

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1. Conceptos generales.....	2
1.2. Concepto de miscibilidad.....	4
1.3. Propiedades de los blends	7
1.3.1. Blends compatibles	7
1.3.2. Comportamiento tipo “composite”	8
1.3.3. Polímeros de alto impacto	8
1.4. Termodinámica de los sistemas miscibles.....	8
1.4.1. Regla general: Inmiscibilidad (razones entrópicas)	8
1.4.2. Miscibilidad asociada a las interacciones específicas: Problemas de predicción teórica.	10
1.4.3. Situación actual.....	10
1.5. La transición vítrea en polímeros y sus mezclas.	12
1.6. Objetivos del presente trabajo	14
CAPÍTULO 2 EQUILIBRIO LÍQUIDO - VAPOR	19
2.1. INTRODUCCIÓN.	20
2.2. TÉCNICA EXPERIMENTAL	22
2.2.1. Descripción general de la técnica.....	22
2.2.2. Celda y sistema de destilación del disolvente.....	22
2.2.3. Línea de desgasificación y llenado de ampollas	27
2.2.4. Sistema de regulación, registro y medida de la temperatura.....	29
2.2.5. Sistema de vacío.	30
2.2.6. Llenado de celdas y ampollas	30
2.2.7. Determinación del volumen de la fase de vapor.....	31
2.2.8. Medida de la presión	32
2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.	37
2.3.1. Sustancias	37
2.3.2. Presiones de vapor	37
2.3.3. Actividad del disolvente y parámetro de interacción χ	43

2.3.4.	Consistencia termodinámica de los datos de equilibrio de vapor.	52
2.3.5.	Composición local en mezclas binarias.	55
2.4.	TRATAMIENTO TEORICO	59
2.4.1.	Introducción	59
2.4.2.	Modelos de red rígida	59
2.4.2.1.	Aproximación de tamaño variable	61
2.4.2.2.	Contribución Energética	61
2.4.2.3.	Resultados.....	63
2.4.3.	Modelo de fluctuaciones de concentración.....	65
2.4.4.	Teoría de Sánchez y Lacombe del fluido reticular (L.F.).	71
2.4.4.1.	Energía libre de una mezcla compresible.	72
2.4.4.2.	Ecuación de Estado del Fluido Reticular (LF).	74
2.4.4.3.	Potenciales químicos.	75
2.4.4.4.	Aplicación a mezclas binarias.....	76
2.4.4.5.	Aplicación a la mezcla ternaria.	80
2.4.5.	Aproximación al enlace de hidrógeno.	80
2.4.5.1.	Función de partición química y total.	84
2.4.5.2.	Potencial químico.	87
2.4.5.3.	Aplicación al sistema P4HS + PVAc + acetona.	88
CAPÍTULO 3 ECUACIÓN DE ESTADO		97
3.1.	INTRODUCCIÓN.....	98
3.2.	PARTE EXPERIMENTAL	101
3.2.1.	Descripción y manejo del equipo.	101
3.2.2.	Calibración y técnica de medida.	104
3.2.3.	Tipo de muestras	106
3.3.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	107
3.3.1.	Sustancias.....	107
3.3.2.	Resultados experimentales.	107
3.4.	DISCUSIÓN.....	112
3.4.1.	Estudio del polímero fundido.....	112
3.4.1.1.	Ecuación de Estado empírica de Tait.....	112
3.4.1.2.	Cálculo de α y κ para cada polímero.	113

3.4.1.3. Aplicación de la Ecuación de Estado de Sánchez y Lacombe	115
3.4.1.4. Ecuación de estado de Panayiotou y Sánchez.	119
3.4.2. Estudio de la zona vítrea y de transición.	124
3.4.2.1. Ecuación empírica de Tait.	124
3.4.2.2. Aplicación de las Ecuaciones de Ehrenfest a la Transición vítrea	125
CAPÍTULO 4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	133
4.1. INTRODUCCIÓN.	134
4.2. PARTE EXPERIMENTAL	137
4.2.1. Descripción y manejo del equipo.	137
4.2.2. Calibrado.	139
4.2.3. Sustancias.	141
4.2.4. Tratamiento térmico.	141
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	143
4.3.1. Polímeros puros:	143
4.3.2. Mezcla de polímeros	144
4.3.3. Termodinámica de equilibrio de la Transición vítrea	151
4.3.4. Cálculos teóricos	154
CAPÍTULO 5 ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO	167
5.1. INTRODUCCIÓN	168
5.1.1. Tipos de Deformaciones mecánicas. Caso elástico.	169
5.1.2. Experimentos transitorios.	170
5.1.3. Experimentos Dinámicos.	171
5.1.4. Relación entre las propiedades viscoelásticas.	172
5.1.5. Espectros de relajación	173
5.1.6. Descripción de las regiones viscoelásticas de polímeros.	175
5.1.7. Principio de superposición tiempo-temperatura	178
5.2. EXPERIMENTAL	181
5.2.1. Descripción de la técnica experimental.	181
5.2.1.1. Módulo de medida:	181

5.2.1.2. Unidad de Análisis-Dinámico.	182
5.2.1.3. Programador de temperatura.	182
5.2.2. Modo de trabajo	183
5.2.3. La rigidez de la muestra	183
5.2.4. Sustancias	186
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	187
5.3.1. Comportamiento reológico de la mezcla.	187
5.3.2. Curvas maestras	187
5.3.3. Estudio de la relajación: Ecuación KWW	200
5.3.4. Transición sub-Tg	205
CAPÍTULO 6 DIFUSIÓN DE LUZ	217
6.1. INTRODUCCIÓN	218
6.1.1. El experimento de difusión de luz	220
6.1.2. Medida de la función de correlación $C(t)$	223
6.1.3. La función $C(t)$ y el experimento de difusión de luz.	224
6.1.4. Coherencia espacial	226
6.1.5. Descripción de $g^{(1)}(t)$	227
6.1.5.1. Función KWW.	227
6.1.5.2. Espectro de Retardo	227
6.2. PARTE EXPERIMENTAL	229
6.2.1. Sistema de difusión de luz dinámica.	229
6.2.2. Muestras utilizadas.	232
6.3. RESULTADOS y DISCUSIÓN	233
6.3.1. Funciones de correlación temporal.....	233
6.3.1.1. Ecuación KWW	234
6.3.1.2. Espectro de tiempos de relajación	241
6.3.2. Teoría de acoplamiento de modos.,.....	248
6.3.2.1. Primer régimen de escala.	252
6.3.2.2. Segundo Régimen de ley de escala	255
6.3.3. Análisis de los resultados en función de la MCT	256

CAPÍTULO 7 RESUMEN Y CONCLUSIONES	273
RESUMEN Y CONCLUSIONES	274
APÉNDICE A LA TRANSICIÓN VÍTREA.....	277
LA TRANSICIÓN VÍTREA	278
Cristalización frente a formación de vidrio.....	278
Alguna fenomenología asociada a la transición vítrea	280
La naturaleza de la transición vítrea.....	287
Relajación en la región de la transición	290
Teoría De Acoplamiento De Modos.....	295

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

MEZCLAS POLIMÉRICAS. *Blends*

1.1. Conceptos generales¹

La producción de materiales plásticos ha sufrido un aumento continuo y espectacular en los últimos treinta años. Además del incremento cuantitativo en la demanda de lo que podríamos denominar termoplásticos tradicionales (polietileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), polipropileno, etc.), las nuevas tecnologías en electrónica, telecomunicaciones, medicina, etc., y la creciente preocupación por el reciclado de los materiales ha disparado la demanda de polímeros con propiedades cada vez más específicas en condiciones de trabajo más extremas. Sin embargo, se estima que no más del 2% de los nuevos polímeros sintetizados cada año llegan a tener aplicaciones en el mercado.

Se espera que continúe esta tendencia en el futuro por varias razones, entre ellas están fuerzas económicas, limitaciones tecnológicas, reglamentaciones gubernamentales y la necesidad de conservar las cada vez más escasas reservas de la Tierra. Debido a esto ha resurgido un interés en desarrollar nuevos materiales poliméricos a partir de la combinación de otros ya disponibles comercialmente y la adición de aditivos específicos, pigmentos, rellenos de partículas, fibras reforzantes, y agentes adherentes. Las mezclas poliméricas pueden ser de homopolímeros diferentes estructuralmente, copolímeros, terpolímeros, etc., pudiendo ser aleatorios, alternantes, de bloque, de estrella, tan largo como el material constituyente exista a nivel polimérico. En la Figura 1.1 se clasifican las mezclas de polímeros se clasifican en función de la forma de preparación. Una mezcla polimérica mecánica se hace mezclando los polímeros en estado fundido en un recipiente abierto o en un extrusor. La temperatura de proceso debe estar por encima de la temperatura de transición vítrea T_g de cada uno de los constituyentes para las mezclas de polímeros amorfos y/o

la temperatura de fusión T_m para mezclas que contengan polímeros semicristalinos, resultando mayor. Las mezclas poliméricas comerciales disponibles son principalmente mecánicas. Dependiendo del estado térmico de los polímeros que se mezclan, los altos esfuerzos de cizalla que se producen en el proceso pueden iniciar reacciones de degradación con la generación de radicales libres. Estos radicales libres podrían reaccionar con otros polímeros diferentes estructuralmente que estén presentes produciendo copolímeros de bloque o de injerto y tal mezcla se conoce como mecanoquímica. Una mezcla química se consigue por polimerización *in situ* y el resultado es una red polimérica de entrecruzamiento interpenetrada de polímeros estructuralmente diferentes. Las tres principales categorías son redes de polímeros interpenetradas (IPN), redes poliméricas interpenetradas simultáneas (SIN) y redes elastoméricas interpenetradas (IEN). En general los IEN se forman por mezclado y coagulación de dos clase diferentes de látex poliméricos, y entrecruzando el coágulo para formar una estructura de mosaico en tres dimensiones. Si no se entrecruza el producto resultante se denomina mezcla látex.

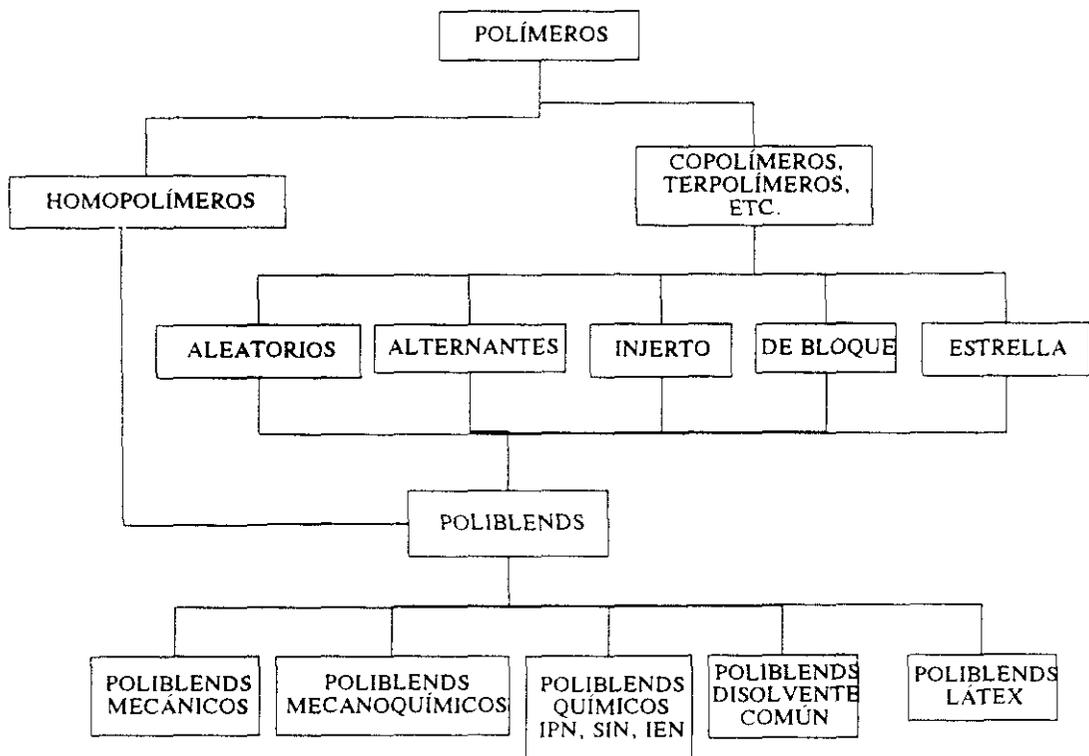


Figura 1.1. Clasificación de las mezclas poliméricas dependiendo de la forma de preparación.

Las mezclas pueden hacerse a partir de un disolvente común. Los polímeros constituyentes se disuelven en éste de tal forma que las disoluciones tengan viscosidad parecida y mezclando íntimamente las mismas. La solución resultante puede ser evaporada en una superficie plana, coagulada, secada mediante aire a presión o secada por congelación para formar la mezcla. Un método de proceso por fusión se puede usar para la composición y su distribución en forma de bolas.

La mayor parte de las mezclas poliméricas son *inmiscibles*.² Se caracterizan por opacidad, transiciones térmicas múltiples, y las propiedades mecánicas pueden ser muy pobres. Otra clase de mezclas poliméricas son *miscibles termodinámicamente*; cada mezcla está caracterizada tanto por una transición térmica única como por una fase amorfa única. Estas mezclas generalmente tienen unas propiedades físicas que pueden ser superiores a la de los constituyentes; de hecho pueden dar origen a un nuevo grupo de productos con una inversión de capital menor de lo normal.

1.2. Concepto de miscibilidad.

Desde el punto de vista práctico, una mezcla polimérica miscible se define como una mezcla homogénea estable que exhibe propiedades macroscópicas similares a las que se esperarían para un material homogéneo. La homogeneidad no se define en este caso a nivel de microscopio electrónico; incluso se han observado estructuras heterogéneas (dominios) en polímeros amorfos (p.ej. poliestireno atáctico). La homogeneidad se define a un nivel tal que es similar al responsable de propiedades macroscópicas tales como la transición vítrea y la transparencia óptica (suponiendo que los dos polímeros tienen índices de refracción diferentes). Se postula por tanto, que cada mezcla polimérica tiene un “tamaño de dominio crítico” característico por encima del cual la mezcla exhibe propiedades heterogéneas y por debajo homogéneas.

Este concepto se puede ilustrar con el ejemplo de una mezcla polimérica que contenga poliestireno (PS) y poli(vinil-metil-éter), (PVME). Una mezcla al 50 % fundida a 160°C resulta ser opaca, por mucho que se agite. El tamaño de los dominios

de esta mezcla son más grandes que el que representa miscibilidad; consecuentemente, la mezcla posee varias fases a esa temperatura, presión y composición. Sin embargo, si la temperatura baja hasta 80°C alarece una mezcla homogénea transparente con una sola fase. El tamaño de los dominios es más pequeño que el crítico característico. Este comportamiento para el PS+PVME se resume en la Figura 1.2 para varias composiciones. A cualquier composición, el sistema es inmisible a temperaturas superiores a las marcadas por la curva superior y completamente miscibles por debajo de la inferior. El espacio entre las dos curvas refleja la naturaleza cinética de la formación de dominios; también ilustra que las fuerzas conductoras de transición miscible-inmisible son de origen termodinámico y que la transición es observable si y sólo si suficientes grupos han formado dominios suficientemente grandes que creen suficientes diferencias de índice de refracción. En principio, por tanto, se podría medir un tamaño de dominio crítico en aquellos sistemas que posean miscibilidad parcial. Por otro lado si uno funde PS y poli(metacrilato de metilo), (PMMA) obtiene una mezcla de varias fases, no importa la agitación o la temperatura, presión o composición de la mezcla. La miscibilidad no se puede forzar y para sistemas como éste, el tamaño de dominio crítico resulta ser un concepto hipotético que no se puede medir.

Resaltemos también que el concepto del tamaño de dominio crítico es inútil para un investigador interesado en propiedades macroscópicas útiles en problemas industriales prácticos. Para ese investigador la mezcla miscible (o *compatible*) es aquella que exhibe una transición vítrea única T_g y la miscibilidad implica homogeneidad de la mezcla hasta una escala semejante a la responsable de los movimientos cooperativos asociados con T_g .

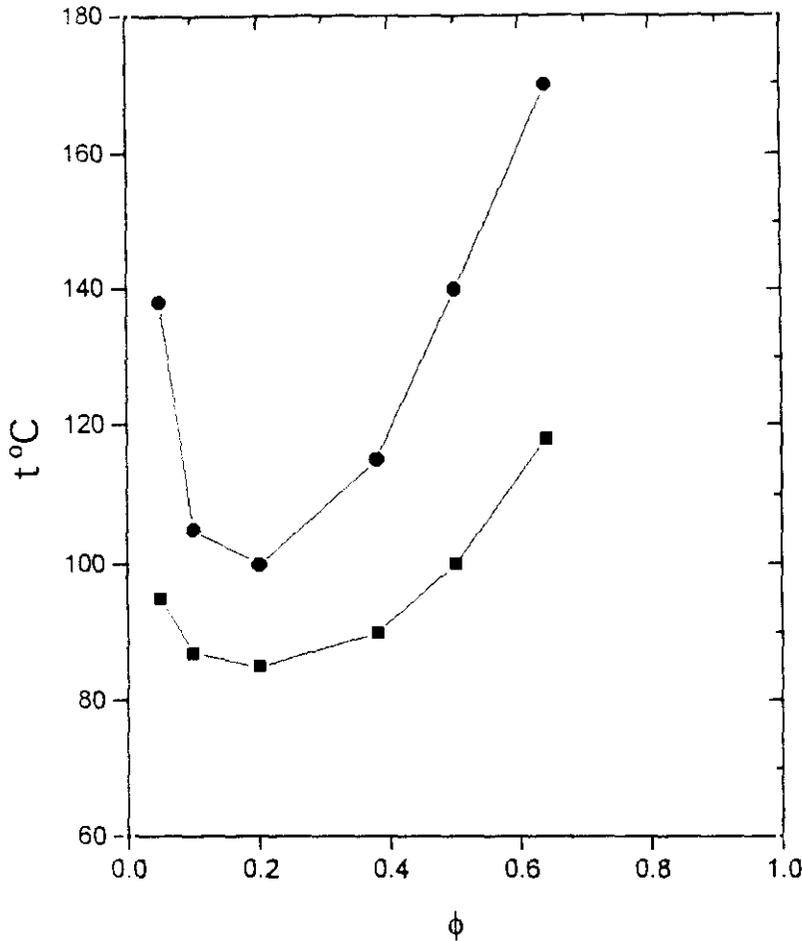


Figura 1.2. Temperaturas de iniciación \blacksquare y de finalización \bullet de la separación de fases para distintas concentraciones de poliestireno ϕ en mezclas de poliestireno y poli(vinil-metil-eter) con una velocidad de calentamiento de $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$.³

Esta definición de T_g ignora la presencia de dominios o microdominios ricos en uno u otro constituyente, mientras sigan dando origen a esta T_g . Puede parecer, por tanto, que el criterio es menos riguroso; sin embargo, se parece más a una forma degenerada de la definición basada en la separación de fases. En una verdadera mezcla polimérica amorfa compatible, una zona rica en algún constituyente no crecerá ya que no existe una fuerza conductora para la separación de fases. Si la mezcla fuera incompatible, tales zonas crecerían rápidamente y la mezcla en estado sólido no satisfaría ni el criterio de aditividad de T_g ni el criterio de homogeneidad de fases.

1.3. Propiedades de los blends

La combinación de propiedades y precio de las mezclas poliméricas condiciona el desarrollo de éstas.⁴ Por tanto es de gran interés el conocimiento de la dependencia de las propiedades más importantes con la composición. Estas relaciones dependerán, en muchos ejemplos, de la interacción entre los componentes. Para una mezcla (*blend*) compatible ésta información está contenida en el *calor de mezcla*, mientras que en las incompatibles se manifiesta como la *adhesión* entre las fases. En principio se puede esperar que el valor de la propiedad de interés sea igual, mayor o menor del promedio entre los valores de los componentes puros.

Generalmente las propiedades mecánicas de los blends son menores que las promedio, lo cual disminuye su utilidad. Los factores como la morfología de las fases y su adhesión, que influyen decisivamente, deben ser estudiados para una elección apropiada de los componentes para mejorar las propiedades.

1.3.1. Blends compatibles

La miscibilidad resulta generalmente de una interacción exotérmica entre los segmentos, que debe originar un empaquetamiento más denso que el predicho por simple aditividad y correspondería a una pérdida de “energía libre”. Por ejemplo, se podría predecir que el módulo mecánico sería más grande que el predicho por aditividad simple, y experimentalmente se confirman estas predicciones.

Por la misma razón propiedades más relacionadas con la *deformación*, por ej. ductilidad y fuerza de impacto, deberían ser menores que los valores promedio. En general esto sucede experimentalmente. En los casos examinados hasta ahora, las propiedades relacionadas con la deformación para las mezclas no parecen exhibir un mínimo aunque caen debajo de los valores promedio.

La permeabilidad de gases debería disminuir en blends compatibles. Se ha propuesto que copolímeros aleatorios y blends miscibles deben tener permeabilidades que sigan aproximadamente la regla: $\ln P = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2$.

1.3.2. Comportamiento tipo "composite"

Para mezclas de dos fases, uno debería esperar que las propiedades simples como el módulo y la permeabilidad se podrían predecir por la teoría de de materiales compuestos (*composites*) simples. Las magnitudes importantes son las de los componentes puros, la composición del blend y la morfología de fases. se han desarrollado varias relaciones teóricas que definen el comportamiento aditivo. Para muchas situaciones, éste tratamiento permite predecir pequeños comportamientos mecánicos de deformación así como ciertas propiedades de transporte; sin embargo no explica los fenómenos de fractura.

1.3.3. Polímeros de alto impacto

El endurecimiento de polímeros vítreos mediante adición de caucho suele ser el ejemplo más antiguo de mezclas poliméricas. El aumento de la fuerza de impacto del poliestireno, poli(cloruro de vinilo), ABS, etc., mediante incorporación de partículas de caucho hace que sea necesaria más energía para fracturarlos que si estuvieran puros. La matriz vítrea sufre mecanismos de deformación que no ocurren de la misma forma cuando las partículas de caucho están ausentes. Los detalles del método son conocidos. El fenómeno puede ampliarse a otros polímeros como polipropileno y epoxis.

1.4. Termodinámica de los sistemas miscibles

1.4.1. Regla general: Inmiscibilidad (razones entrópicas)

La termodinámica nos dice que las condiciones para que un sistema binario sea miscible son:

$$G^M < 0 \quad (1,1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G^M}{\partial \phi_2^2} \right)_{p,T} > 0 \quad (1,2)$$

donde G^M es la variación de energía libre de Gibbs y ϕ_2 es la fracción en volumen de uno de los componentes.

La G^M esta compuesta de las siguientes contribuciones:

$$G^M = H^M - T S^{M,c} - T S^{M,e} \quad (1,3)$$

el calor de mezcla, H^M ; la entropía de mezcla combinatorial $S^{M,c}$ y la de exceso $S^{M,e}$.

Según la Teoría de Flory-Huggins es posible expresar la entropía combinatorial de mezcla como:

$$S^M = -R \frac{V}{V_r} \left(\frac{\phi_1}{x_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{x_2} \ln \phi_2 \right) \quad (1,4)$$

donde V_r es volumen segmental de referencia que se toma lo más cercano al volumen de la unidad polimérica repetitiva más pequeña, ϕ_i es la fracción en volumen, x_i el grado de polimerización en términos del volumen de referencia V_r .

Una importante conclusión puede ya deducirse. Debido a los pesos moleculares grandes de los polímeros, la entropía de mezcla combinatorial (la cual siempre favorece la mezcla y a menudo es la principal razón de miscibilidad) es pequeña ($x_i \rightarrow \infty$). Esto hace que la compatibilidad de polímeros sea la excepción más que la regla.

El término entálpico queda como:

$$H^M = BV\phi_1\phi_2 \quad (1,5)$$

donde B es un parámetro empírico que determina el signo y magnitud del calor de mezcla y que está relacionado con el parámetro de interacción χ_{12} que se determina experimentalmente:

$$\chi_{12} = V_r B / (RT) \quad (1,6)$$

La utilización de la teoría de los parámetros de solubilidad de Hildebrand (δ_i)⁵ permite predecir $B = (\delta_1 - \delta_2)^2$ para sistemas no polares.

La negatividad de la energía de Gibbs de mezcla puede escribirse despreciando el término combinatorial como:

$$G^M = \frac{RTV\chi_{12}}{V_r}\phi_1\phi_2 < 0 \quad (1,7)$$

que implica que $\chi_{12} < 0$, es decir que deben existir interacciones específicas exotérmicas entre los polímeros que produzcan un calor de mezcla negativo y por tanto favorezcan la miscibilidad.

1.4.2. Miscibilidad asociada a las interacciones específicas: Problemas de predicción teórica.

La importancia de las interacciones específicas se ha tratado por muchos investigadores. Existen muchos ejemplos de posibles mecanismos para que se produzcan estas interacciones (enlace de hidrógeno⁶, interacciones dipolo-dipolo⁷, interacciones ácido-base⁸ o complejación de metales de transición⁹). Olabisi¹⁰ propuso el concepto de la no semejanza complementaria para mejorar la miscibilidad, donde los componentes de las cadenas poliméricas individuales son distintas pero el promedio ponderado de las interacciones de muchos cuerpos entre las unidades químicas proporcionan la fuerza conductora para la miscibilidad. Buena parte de los blends conocidos han demostrado tener un $\chi < 0$. Además existen relaciones empíricas que relacionan el χ medido con magnitudes físicas como el calor de mezcla, el calor específico y el peso molecular. Sin embargo, no hay hasta ahora conceptos moleculares satisfactorios, capaces de proporcionar la dependencia correcta de χ con la temperatura, presión, composición, peso molecular y polidispersidad.

1.4.3. Situación actual

En general, los modelos teóricos utilizados para describir el diagrama de fases de una mezcla de polímeros pertenecen a dos grandes familias, los modelos de van der

Waals generalizados (GVDW) y los de *red*, pudiendo estos últimos ser bien redes rígidas como los de Flory-Huggins o con huecos; son numerosos los trabajos de la bibliografía dedicados a mejorar los diferentes tipos de modelos.,¹⁰⁻²⁰

Por las razones antes expuestas, en buena parte de los casos, la miscibilidad de los polímeros se debe fundamentalmente a la existencia de interacciones específicas.²¹ Esto introduce serias dificultades a la hora de predecir el diagrama de fases con un modelo teórico, dado que los modelos generalmente utilizados para la descripción de disoluciones de fluidos complejos son de tipo campo medio y suelen suponer interacciones de simetría esférica, lo que permite introducir las interacciones específicas sólo como hipótesis *ad-hoc* sobre los modelos. El grupo de Donohue²²⁻²⁴ ha desarrollado los modelos GVDW para tener en cuenta enlaces de hidrógeno. El grupo de Coleman y Painter han utilizado un modelo de red rígida similar al de Flory-Huggins,²⁵ introduciendo las interacciones de enlaces de hidrógeno en base al concepto de equilibrio químico entre especies asociadas y no asociadas,¹³ habiéndolo aplicado a un número relativamente grande de mezclas en que uno o los dos componentes son capaces de formar enlaces de hidrógeno.²⁶⁻³⁴

Al margen de los detalles estadísticos de modelo de Coleman, y su posible utilidad en aplicaciones de ingeniería, los modelos de red rígida no pueden incluir los efectos de volumen libre que son de especial importancia en los sistemas poliméricos.³⁵ En este tipo de modelos los efectos de volumen libre son, en general, absorbidos por la dependencia con la temperatura de los parámetros de interacción y de las constantes de asociación. Recientemente Veytsman³⁶ ha descrito la estadística de un sistema con enlaces de hidrógeno, sobre la que posteriormente se ha construido un modelo de red con huecos que incluye este tipo de interacciones,^{37,38} y que ofrece perspectivas prometedoras en cuanto a las posibilidades de predecir la termodinámica de este tipo de sistemas. Hay que mencionar que Ikonomou y Donohue²⁴ han realizado una comparación de diversos modelos GVDW y de red con huecos en sistemas que presentan asociación, concluyendo que no hay diferencias notables entre

ellos cuando se comparan con resultados de simulación, por ello nos centraremos, por sencillez, en el modelo recientemente desarrollado por Panayiotou y Sánchez³⁸, y obtendremos un conjunto suficientemente amplio y preciso de resultados experimentales como para poder realizar una comprobación de su capacidad predictiva.

1.5. La transición vítrea en polímeros y sus mezclas.

La existencia de una temperatura de transición vítrea T_g se ha utilizado frecuentemente como un indicador de compatibilidad termodinámica. Desde el punto de vista tecnológico la comprensión de la transición vítrea es importante debido a que las propiedades de una mezcla van a depender de una manera crucial de si la temperatura a la que se estudia el sistema está por encima o por debajo de la T_g . Además, si $T < T_g$ las propiedades van a depender de cómo la estructura del líquido ha quedado congelada en la transición vítrea (TV), ya que la estructura del vídrio no es única sino que depende de la historia de la muestra.³⁹⁻⁴³ Por ello la T_g no tiene un valor único, sino que depende mucho de la historia térmica y mecánica de la muestra; la necesidad de especificar dicha historia resulta evidente cuando las T_g de los polímeros se encuentran próximas a la ambiente, o cuando se pasa por la T_g durante el proceso para el que se usa el material.

Como un problema físico, la transición vítrea, ha sido el foco de atención de numerosas investigaciones por su carácter de transición de fase dinámica. El Apéndice A da una descripción somera de la fenomenología de la transición vítrea. Durante muchos años se han desarrollado modelos basados en la idea de que la TV es la manifestación de una transición de fase subyacente de carácter termodinámico,⁴⁰ este tipo de modelos son los que más frecuentemente se utilizan para la descripción de la dependencia de T_g con la composición de la mezcla.

Asímismo se han desarrollado modelos más elaborados tratando de explicar el hecho de que la dinámica de un sistema al pasar por la TV no responde a típico

modelo Debye, sino que es mucho más ancha en el eje de frecuencias.^{41,44-46} En los últimos años, la dinámica de la relajación de polímeros, tanto puros como mezclas, cerca de la T_V ha recibido una gran atención, y el desarrollo de la Teoría de Acoplamiento de Modos (MCT)⁴⁷ ha abierto una nueva visión de la T_V permitiendo describir el comportamiento de la función de correlación de densidad, y de la susceptibilidad a ella asociada⁴⁸ en las cuatro regiones distintas que es posible diferenciar. Buena parte de los trabajos más recientes han dedicado su atención a comprobar experimentalmente alguna de las predicciones de la MCT,⁴⁹⁻⁶² si bien sólo en casos contados se ha estudiado la relajación en el caso de polímeros,^{52,60} y hasta donde sabemos, en ningún caso se han estudiado mezclas de polímeros en este tipo de estudios.

Son abundantes, por el contrario, los estudios de la dinámica de la relajación en mezclas dentro de esquemas teóricos distintos; así Geharz y col.⁶³ y Floudas y col.⁶⁴ han estudiado mediante espectroscopía de correlación fotónica sistemas binarios, obteniendo los tiempos de relajación para $T > T_g$ bien suponiendo una relajación de tipo KWW (Ver Apéndice A), o mediante el cálculo del espectro de retardo.⁶⁵ Existen trabajos del mismo tipo utilizando otras técnicas experimentales: relajación dieléctrica, análisis dinámico mecánico,⁶⁶ etc. pero al igual que los anteriores basan sus análisis en la función KWW o en el espectro de retardo, no profundizando en detalle en los fenómenos físicos responsables de la relajación.

También durante los últimos años han aparecido un buen número de trabajos en los que se estudian los tiempos de polímeros y mezclas interpretándolos en buena parte de los casos en base al llamado modelo de acoplamiento desarrollado por Ngai.⁶⁷⁻⁷⁰ En algunos de estos trabajos el objetivo ha sido dilucidar si la dinámica de cada uno de los polímeros en una mezcla sigue las características del polímero puro al pasar la T_V , o si las cadenas de ambos componentes se encuentran mezcladas a tal nivel que la dinámica que tienen es como si tratara de una nueva especie única. Los resultados obtenidos mediante ^{13}C -NMR indican que la respuesta es altamente

dependiente de los sistemas estudiados y más concretamente de la escala de tamaños de las regiones en las que puede considerarse que la mezcla es realmente homogénea.⁷⁰⁻⁷⁴ Una consecuencia inmediata de que el comportamiento de cada tipo de cadena siga una dinámica diferente, lo que se refleja en una dependencia distinta de los tiempos de relajación con la temperatura, es el que el principio de superposición tiempo-temperatura no se cumple. Dicho principio es una de las hipótesis inherentes a la resolución de las ecuaciones de la MCT, y su efecto aún no ha sido estudiado con respecto a las predicciones de la teoría.

1.6. Objetivos del presente trabajo

De lo dicho anteriormente se desprende que es necesario mejorar nuestro conocimiento en cuanto a la predicción del comportamiento termodinámico de las mezclas de polímeros en las que existen interacciones específicas. Por otra parte, el comportamiento de los sistemas poliméricos en general, y de las mezclas de forma más específica, en la transición vítrea está aún abierto a la polémica, siendo necesario confirmar las predicciones de la MCT en el caso de los polímeros, y especialmente en el caso de mezclas.

Los objetivos del presente trabajo vienen marcados por dichas necesidades, y por ello nos hemos planteado obtener un conjunto de datos termodinámicos suficientemente extenso y preciso para que permitan contrastar cualquier modelo teórico de disoluciones. En este sentido se pretende caracterizar no sólo la mezcla de dos polímeros, sino también los sistemas binarios formados por cada polímero con un disolvente común, y el sistema polímero1+polímero2+disolvente. Para este fin se utilizará una técnica de medida de presiones de vapor y otra de medida de ecuación de estado (p-V-T-x)

En cuanto a la transición vítrea pretendemos caracterizar la dependencia de la T_g con la composición como paso previo al estudio de la relajación de los sistemas cerca de la TV. Asimismo estos datos permitirán comprobar la validez de algunas

ecuaciones de correlación. La dinámica de la relajación se estudiará mediante dos técnicas distintas: Difusión de Luz Dinámica (DLS) y Análisis Dinámico Mecánico (DMTA) disponibles en nuestro entorno. Los resultados se analizarán en base a predicciones de la Teoría de Acoplamiento de Modos (MCT).

En cuanto a la elección de la mezcla de polímeros, hemos tratado de que fueran comerciales y estables, y que su comportamiento en cuanto a capacidad de formación de Enlaces de Hidrógeno, tanto intra como intermoleculares, fuera muy diferente, de forma que el sistema ternario supusiera un test lo más exigente posible para las teorías de disoluciones; además deberían ser solubles en un disolvente no asociado y bastante volátil, a fin de mejorar la precisión de las medidas de presión de vapor.

Para el estudio de la TV los polímeros deberían tener T_g sensiblemente distintas a fin de favorecer que la dependencia con T de sus dinámicas sean lo más diferentes posible. Sin embargo, es conveniente, por las limitaciones de nuestra técnica de correlación fotónica, que puedan realizarse medidas por debajo de 50°C y que se encuentran por encima de la T_g del sistema.

Por último sería recomendable que ambos polímeros, e incluso la mezcla, hubieran sido estudiados por otras técnicas, de forma de que se disponga de información complementaria. En mayor o menor grado el conjunto poli(acetato de vinilo)-poli(4-hidroxiestireno)-acetona cumple los requisitos anteriores.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 O. Olabisi, *J. Chem. Educ.* 1981, **58**, 944.
- 2 S. Krause, *J. Macromol. Sci., Res. Macromol. Chem.* 1972, **7**, 251.
- 3 T. Nishi, T. T. Wang y T. K. Kwei, *Macromolecules*, 1975, **8**, 227.
- 4 D. R. Paul y J. W. Barlow en "Polymer Compatibility and Incompatibility", K. Solc Ed, Harwood Academic Publishers, New York, 1979.
- 5 J. H. Hildebrand y R. S. Scott. "The solubility of non electrolytes", Dover, N. Y. (1964).
- 6 S. P. Ting, B. J. Bulkin, E. M. Pearce y T. K. Kwei. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1981, **19**, 1451.
- 7 E. M. Woo, J. W. Barlow y D. R. Paul. *J. Appl. Polym. Sci.* 1983, **28**, 1347.
- 8 Z. L. Zhou y A. Eisenberg. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1983, **21**, 233.
- 9 A. Sen, R. A. Weiss. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 1987, **28**, 220.
- 10 O. Olabisi, L. M. Robeson y M. T. Shaw en "Polymer-Polymer Miscibility". Academic Press, New York (1979).
- 11 R. Koningsveld, M. H. Onclin y L. A. Kleintjens en "Polymer compatibility and incompatibility", K. Solc Ed., Harwood, N. Y. 1982.
- 12 I. C. Sánchez en "Polymer compatibility and incompatibility", K. Solc Ed., Harwood Academic Publishers, N. Y. 1982.
- 13 J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. J. G. Azevedo, "Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria", 2nd. Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1986.
- 14 R. Koningsveld en "Integration of fundamental polymer science and technology", L. A. Kleintjens, P. J. Lemstra eds., Elsevier Appl. Sci., Amsterdam, 1986.
- 15 S. Krause, *Pure & Appl. Chem.* 1986, **58**, 1553.
- 16 I. C. Sánchez, "Encyclopedia of Physical Science and Technology". Vol. 11, p. 1 Academic Press, New York, 1987.
- 17 C. -H. Lai, D. R. Paul, J. W. Barlow, *Macromolecules*, 1988, **21**, 2492.
- 18 M. D. Donohue, P. Vimalchand, *Fluid Phase Equilibria*, 1988, **40**, 185.
- 19 R. Goydan, R. C. Reid, H. -S. Tseng, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989, **28**, 445.
- 20 R. van der Haegen, L. A. Kleintjens, *Pure & Appl. Chem.* 1989, **61**, 159.
- 21 S. Krause en "Polymer Blends", Academic Press, N. Y. 1978.
- 22 P. Vimalchand, G. D. Ikonou y M. D. Donohue. *Fluid Phase Equilibria*, 1988, **43**, 121.
- 23 G. D. Ikonou, M. D. Donohue, *Fluid Phase Equilibria*, 1988, **39**, 129.
- 24 I. G. Ikonou, M. D. Donohue, *AIChEJ*, 1991, **37**, 1875.
- 25 P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", 7th Ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1969.
- 26 E. J. Moskala, D. F. Varnell, M. M. Coleman, *Polymer*, 1985, **26**, 228.
- 27 M. M. Coleman, D. J. Scrovanek, J. Hu, Y. Park, P. C. Painter, *Macromolecules*, 1988, **21**, 59.
- 28 M. M. Coleman, J. Hu, Y. Park, P. C. Painter, *Polymer*, 1988, **29**, 1659.
- 29 P. C. Painter, Y. Park y M. M. Coleman, *Macromolecules*. 1989, **22**, 570.
- 30 P. C. Painter, J. Graf, M. M. Coleman, *J. Chem. Phys.* 1990, **92**, 6166.

-
- ³¹ M.M.Coleman, C.-J.Serman, D.E.Bhagwagar, P.C.Painter. *Polymer* 1990, **31**, 1187.
- ³² M.M.Coleman, J.F.Graf, P.C.Painter en "Specific Interactions and the miscibility of Polymer Blends", Technomic Pub. Lancaster, PA 1991.
- ³³ P.C.Painter, S.L.Shenoy, D.E.Bhagwagar, J.Fishburn, M.M.Coleman, *Macromolecules*, 1991, **24**, 5623.
- ³⁴ P.C.Painter, J.F.Graf, M.M.Coleman, *Macromolecules*, 1991, **24**, 5630.
- ³⁵ L.P.McMaster, *Macromolecules* 1973, **6**, 760.
- ³⁶ B.A.Veytsman, *J.Phys.Chem.* 1990, **94**, 8499.
- ³⁷ I.C.Sánchez, A.C.Balazs, *Macromolecules*, 1989, **22**, 2325.
- ³⁸ C.Panayiotou y I.C.Sánchez. *J.Phys.Chem.* 1991, **95**, 10090.
- ³⁹ M.Goldstein, R.Simha Eds. "The Glass Transition And The Nature Of The Glassy State", New York Acad.Sci., New York 1976.
- ⁴⁰ R.Zallen en "The Physics of Amorphous Solids" J.Wiley & Sons, N.Y. 1983.
- ⁴¹ S.Brawer en "Relaxation in Viscous Liquids and glasses". The American Ceramic Soc.,Inc. Columbus, Ohio, 1985.
- ⁴² L.Lüscher, G.Fritsch, G.Jacucci Eds. "Amorphous and Liquid Materials", NATO Sci.series, serie E. n°118, Martinus Nijhoff Pub., Boston, 1987.
- ⁴³ J.-P.Hansen, D.Levesque, J.Zinn-Justin Eds. "Liquids, Freezing and Glass Transition", North Holland, Amsterdam, 1991.
- ⁴⁴ A.Blumen en "Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses", Th.Dorfmueller, G.Williams Eds., Lecture Notes in Physics, 77, Springer Verlag. Berlín, 1987.
- ⁴⁵ G.H.Fredrickson, *Ann.Rev.Phys.Chem.* 1988, **39**, 149
- ⁴⁶ J.Jäckle, *Rep.Prog.Phys.* 1986, **49**, 171.
- ⁴⁷ W.Götze, L.Sjögren, *Rep.Prog.Phys.* 1992, **55**, 241.
- ⁴⁸ D.McQuarrie, "Statistical Mechanics", Harper & Row, N.Y. 1973.
- ⁴⁹ B.Frick, B.Farago, D.Richter, *Phys.Rev.Letter.* 1990, **64**, 2921.
- ⁵⁰ E.Bartsch, O.Debus, F.Fujara, M.Kiebel, H.Sillescu, W.Petry, *Ber.Bunsenges Phys.Chem.* 1991, **95**, 1146.
- ⁵¹ S.Sjögren, *J.Phys.:Condensed Matter*, 1991, **3**, 5023.
- ⁵² W.Götze, L.Sjögren. *J.Non-Crystall.Solids* 1991, **131-133**, 161.
- ⁵³ W.Götze y L.Sjögren, *Phys.Rev.A.* 1991, **43**, 5442.
- ⁵⁴ L.Sjögren, W.Götze. *J.Non-Crystall.Solids* 1991, **131-133**, 153.
- ⁵⁵ N.J.Tao, G.Li, H.Z.Cummins, *Phys.Rev.Lett.* 1991, **66**, 1334.
- ⁵⁶ F.Mezei, *Ber. Bunsenges Phys.Chem.* 1991, **95**, 1118.
- ⁵⁷ G.Li, W.M.Du, X.K.Chen, H.Z.Cummins, *Phys.Rev.A.* 1992, **45**, 3867
- ⁵⁸ G.Li, W.M.Du, A.Sakai, H.Z.Cummins, *Phys.Rev.A.* 1992, **46**, 3345.
- ⁵⁹ E.Bartsch, O.Debus, F.Fujara, M.Kiebel, W.Petry, H.Sillescu, J.H.Magill. *Physica B* 1992, **180 & 181**, 808.
- ⁶⁰ D.L.Sidebottom, R.Bergman, L.Börjesson y L.M.Torell, *Phys.Rev.Lett.* 1992, **68**, 3587.
- ⁶¹ E.Bartsch, M.antonietti, W.Schupp, H.Sillescu, *J.Chem.Phys.* 1992, **97**, 3950.
- ⁶² I.C.Halalay y K.A.Nelson, *J.Chem.Phys.* 1992, **97**, 3557.
- ⁶³ B.Gerharz, G.Meier y E.W.Fisher, *J.Chem.Phys.* 1990, **92**, 7110.
- ⁶⁴ G.Floudas, G.Fytas, E.W.Fischer. *Macromolecules* 1991, **24**, 1955.

- ⁶⁵ J.D.Ferry en "Viscoelastic Properties of Polymers", Ed.Wiley, New York, 1970.
- ⁶⁶ J.Mijovic, S.T.Devine, T.Ho *J.Appl.Polym.Sci.* 1990, **39**, 1133.
- ⁶⁷ K.L.Ngai, R.W.Rendell, A.F.Yee. *Macromolecules*, 1988, 21, 3396.
- ⁶⁸ C.M.Roland y K.L.Ngai. *Macromolecules*, 1991, 29, 2261.
- ⁶⁹ K.L.Ngai, C.M.Roland, J.M.O'Reilly, J.S.Sedita. *Macromolecules* 1992, **25**, 3906.
- ⁷⁰ K.J.McGrath, K.L.Ngai, C.M.Roland. *Macromolecules*, 1992, **25**, 4911.
- ⁷¹ K.Takegoshi, K.Hikichi. *J.Chem.Phys.* 1991, **94**, 3200.
- ⁷² X.Zhang, K.Takegoshi, K.Hikichi. *Macromolecules* 1991, **24**, 5756.
- ⁷³ J.A.Zawada, C.Y.Ylitenho, G.G.Fuller, R.H.Colby y T.E.Long. *Macromolecules*, 1992, **25**, 2896.
- ⁷⁴ Y.H.Chin, C.Zhang, P.Wang, P.T.Inglefield, A.A.Jones, R.P.Kambour, J.T.Bendler, D.M.White. *Macromolecules* 1992, **25**, 3031.

Capítulo 2
EQUILIBRIO LÍQUIDO -
VAPOR

2.1. INTRODUCCIÓN.

En este Capítulo pretendemos obtener información sobre el sistema desde el punto de vista de la caracterización termodinámica del mismo. Esto permitirá obtener parámetros de interacción entre los diversos componentes; estos parámetros están presentes en muchos modelos teóricos y servirán para predecir todo el diagrama de fases.

Las medidas de la presión de vapor de los sistemas en equilibrio proporciona una valiosa información. En esencia la presión de vapor de un líquido disminuye al formar parte de una disolución (ley de Raoult para el caso ideal). Esta disminución es proporcional a la actividad del disolvente en la disolución, lo que será utilizado más adelante. La actividad del disolvente a_1 puede obtenerse fácilmente a partir de p a través de¹

$$a_1 = (p_1 / p_1^0) \exp [-B_{11} (p_1^0 - p)/RT] \quad (2,1)$$

donde $B_{11}(T)$ y $p_1^0(T)$ son el segundo coeficiente del virial y la presión de vapor del disolvente. Inmediatamente, el potencial químico μ se calcula por la relación directa existente² $\Delta\mu/RT = \ln a_1$. La mayor parte de los modelos estadísticos permiten predecir el potencial químico de los componentes de un sistema y de esta forma se pueden obtener los parámetros característicos de los modelos. Este es el caso del potencial químico residual reducido χ (parametro de Flory-Huggins)³ polímero-disolvente,

$$(\mu_1 - \mu_1^0) = RT \ln a_1 = \ln (1 - \phi_2) + \phi_2 (1 - 1/x) + \chi \phi_2^2 \quad (2,2)$$

donde $x = v_2 / v_1$ (relación de volúmenes molares) y ϕ_2 la fracción en volumen del polímero.

Hay bastantes métodos experimentales para determinar la interacción entre polímeros con disolventes o consigo mismos⁴. Incluyen las medidas de calores de mezcla, la cromatografía de gas inversa, absorción del vapores del disolvente, técnicas de difusión, medidas de viscosidad, presión osmótica, etc. Todas las técnicas tienen ventajas e inconvenientes. Por ejemplo, la depresión del punto de fusión de polímeros semicristalinos esta relacionada con el parámetro de interacción entre polímeros χ_{23} sin necesidad de utilizar un tercer componente como es el disolvente común que se utiliza generalmente. Sin embargo, factores cinéticos, así como el hecho de que la medida sólo se puede hacer a una temperatura suponen una limitación. La cromatografía y la absorción de vapores son aplicable a $T > T_g$, y la difusión de luz en todo el intervalo, por encima y por debajo de la T_g . La técnica de difusión de neutrones SANS permite determinar χ_{23} directamente, coeficientes del virial y dimensiones de las cadenas aunque la disponibilidad de la técnica es limitada y requiere influir en el sistema por deuteración de una fracción pequeña del polímero.

La técnica de absorción de vapores mide la cantidad de vapor de disolvente en el equilibrio retenida por una muestra de polímero y constituye un método estático que, como el que hemos utilizado nosotros, requiere tiempo el alcanzar el equilibrio termodinámico y permite medir concentraciones altas de polímero ($\phi_2 \rightarrow 1$)⁵. En el otro extremo de concentraciones se encuentran las medidas de presión osmótica ($\phi_2 \rightarrow 0$)⁶. En este conjunto de técnicas hemos elegido la de presión de vapor ya que permite medir en un amplio intervalo de composición y temperaturas, el equilibrio se alcanza relativamente fácil y es posible obtener unas medidas de gran precisión.

2.2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

2.2.1. Descripción general de la técnica.

Describiremos con detalle el sistema experimental utilizado para la realización de medidas de presión de vapor. La técnica experimental, basada en el método estático, ha sido descrita con anterioridad⁷ de forma que nos referiremos sobre todo a las modificaciones realizadas para el estudio de sistemas con polímeros.

El dispositivo es de doble cuerpo, aunque los dos recipientes de mercurio que alimentan a ambos manómetros en U se encuentran en un termostato común T_1 . En adelante, para mayor claridad en la descripción del aparato y la técnica de medida, sólo se hará mención de una de sus ramas. En la Figura 2.1 se muestra el esquema de ella, cuyas partes y funciones se describen a continuación. El componente más volátil, en nuestro caso la acetona, será llamado componente 1 y el menos volátil, el polímero, componente 2.

2.2.2. Celda y sistema de destilación del disolvente

En la Figura 2.2 se muestra la celda, el manómetro que llamaremos interior, los recipientes de mercurio y ampollas conteniendo la acetona este es un esquema general del aparato. A continuación, en la Figura 2.3 se muestra la celda, la cual consiste en un recipiente cilíndrico de vidrio, de aproximadamente 100 ml de volumen, con dos ramas laterales selladas, una estrecha y larga, y la otra ancha y corta. Por esta última se ha introducido el polímero en la forma que se comentará posteriormente. Tiene asimismo una rama principal que le comunica con una de las ramas del manómetro interior. En el punto de unión de la celda con este tubo, hay un punto de rotura o cierre consistente en una delgada pared de vidrio en forma de semiesfera.

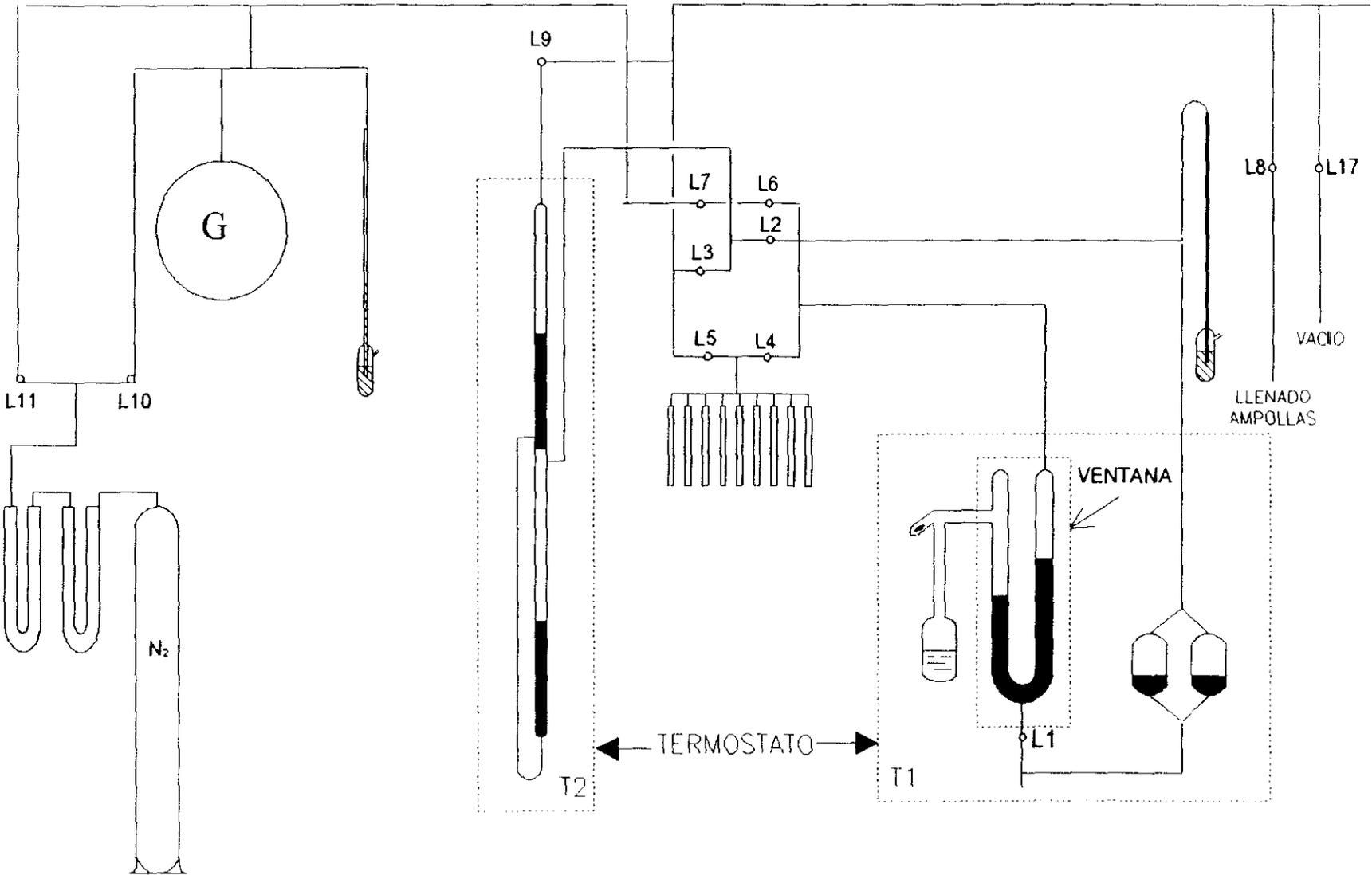


Figura 2.1. Esquema general de una de las ranas del aparato

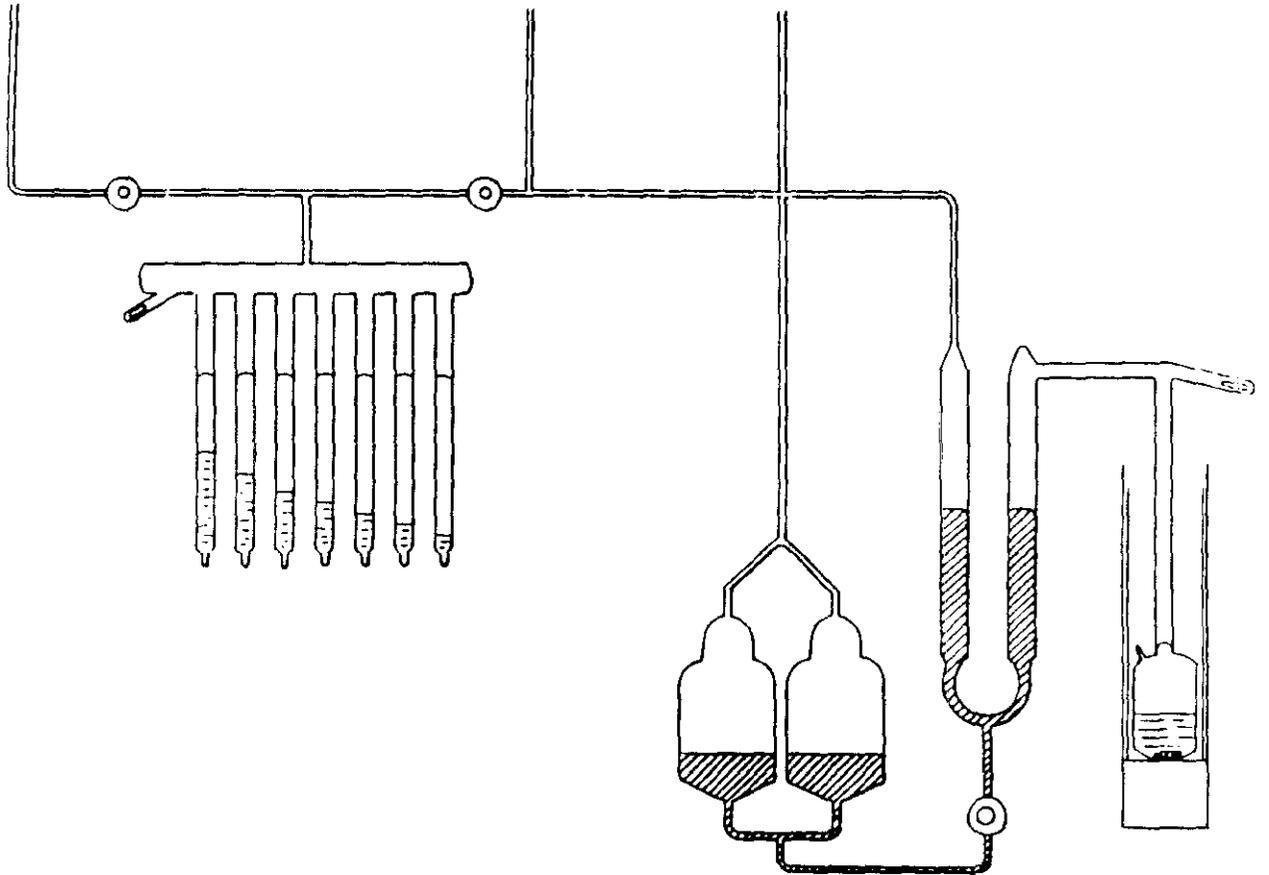


Figura 2.2. Esquema general de la celda, ampollas y manómetros externos.

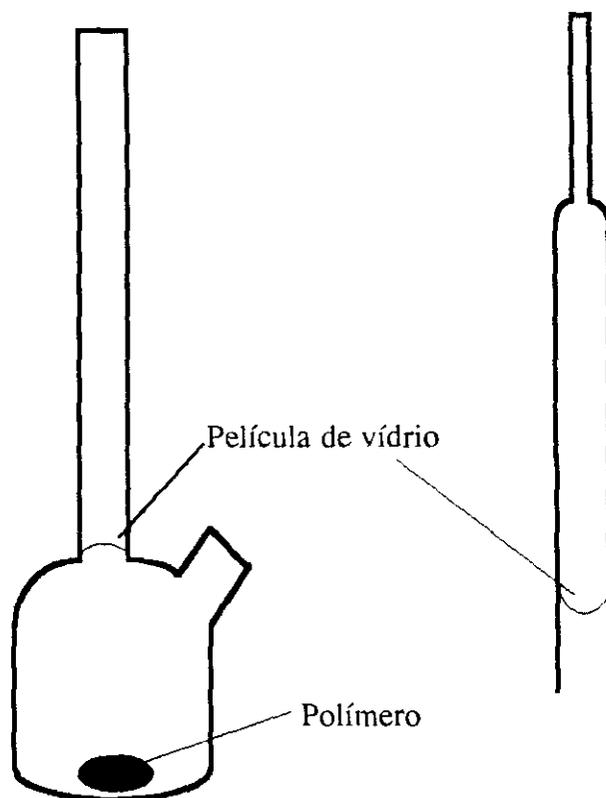


Figura 2.3. Esquema de la celda y ampollas antes de ser selladas. Luego se uniran a la línea de vacío para realizar el trasvase del disolvente a la ampolla y finalmente desde la ampolla a la celda con el polímero.

Para lograr mezclas homogéneas, después de destilar el componente volátil desde las ampollas, la celda contiene un pequeño agitador de hierro recubierto de vidrio, accionado desde fuera por un motor, provisto de imán, colocado bajo la celda en un recipiente impermeable. Estos motores pueden ser retirados fácilmente, dejando espacio suficiente a un vaso Dewar con nitrógeno líquido, con objeto de enfriar la celda al realizar las destilaciones. Para evitar que el agitador se rompa al congelar el líquido de la celda, se mantiene suspendido por medio de un imán exterior hasta que la mezcla haya fundido nuevamente.

El dispositivo para romper el cierre y poner en comunicación la celda con el manómetro interno, consiste en un trozo de hierro recubierto de vidrio reforzado en uno de sus extremos. Se encuentra en una pequeña rama lateral del tubo que une la celda con el manómetro interno, accionándose desde fuera por medio de un imán. El manómetro interior en forma de U, está construido con tubo de precisión y en el que se pueden medir presiones de hasta 31 kPa. Por su parte inferior comunica, por medio de una llave de acero (L_1 en la figura 2.1) con los recipientes a los que se transvase el mercurio para dar paso a los vapores del componente más volátil a la hora de realizar la mezcla. Estos recipientes se comunican por medio de las llaves de vidrio L_2 y L_3 al vacío o a una fuente de nitrógeno seco, con objeto de hacer pasar el mercurio del manómetro a los recipientes o viceversa. El manómetro tiene en el extremo superior de la rama que comunica con la celda una aguja de vidrio cuya punta actúa como referencia para determinar en una experiencia previa a la rotura del cierre, el volumen que existe entre su punta y el punto de rotura de la celda, dato necesario para calcular el volumen de la fase gaseosa, que viene descrito en la bibliografía. La otra rama se puede comunicar por medio de las llaves sin grasa L_4 , L_5 y L_6 , con las ampollas, con el sistema de vacío o con el manómetro exterior, según se requiera destilar acetona a la celda, medir presiones inferiores a 31 kPa o presiones superiores a ésta. La acetona, ya desgasificada, se encuentra en ampollas que contienen cantidades tales que al ir destilandolas a la celda se obtengan en ella mezclas que cubran todo el rango de concentraciones.

Las ampollas tienen forma cilíndrica y están provistas de un cierre igual al de la celda. Están soldadas a un tubo horizontal que aloja en una rama lateral el sistema para romper el cierre. Todo el sistema está unido a la línea de vacío entre las llaves L_5 y L_4 .

2.2.3. Línea de desgasificación y llenado de ampollas

Ya se ha indicado que la mayor dificultad del método estático reside en la necesidad de eliminar completamente cualquier indicio de aire en el sistema y lo que es más difícil el disuelto en los líquidos. Numerosos autores se han ocupado de este tema^{8,9,10,11,12}; distintos métodos han sido discutidos por Rubio⁷.

En la Figura 2.4 se presenta un esquema del dispositivo utilizado para la desgasificación. Está formado por un matraz esférico de 250 ml, A, unido mediante una llave a un refrigerante, B, por el que se hace circular agua a aproximadamente 5 °C; la llave L₁₂, también de teflón, sirve para introducir el líquido a desgasificar en el matraz A; C es un matraz de 100 ml cuya función es aumentar el volumen de la fase de vapor para hacer más eficiente cada ebullición en la eliminación de aire; durante la ebullición las llaves de teflón L₁₅, L₁₄ y L₁₃ permanecen cerradas.

Cuando se estima que ha tenido lugar el reflujó de todo el líquido, se cierra L₁₃ y se abre L₁₅ evacuando C y B hasta un buen vacío, el ionizador no da señal; los vapores se recogen en la trampa I en la que se sitúa un vaso Dewar con nitrógeno líquido. Aim¹³ afirma que trece ciclos de ebullición son suficientes para garantizar una desgasificación completa, después de los cuales, con L₁₃ cerrada, se evacúa todo el sistema con L₁₄ y L₁₅ abiertas, hasta que el ionizador no da señal, se cierra L₁₅ y se sitúa un Dewar con nitrógeno líquido en D, se congela el líquido en A y se sublima "in vacuo" la cantidad necesaria para llenar la ampolla correspondiente, F, hasta D, hecho lo cual se cierra L₁₃ y se quita el Dewar de D una vez que el ionizador no da señal poniéndose en la ampolla F y procediéndose a la sublimación desde D a F, a través de la trampa de gases E. Las ampollas se unen al dispositivo de desgasificación. Una vez que no se detectan vapores con el ionizador, se retira el Dewar y se sella la ampolla cerca de la unión de acero.

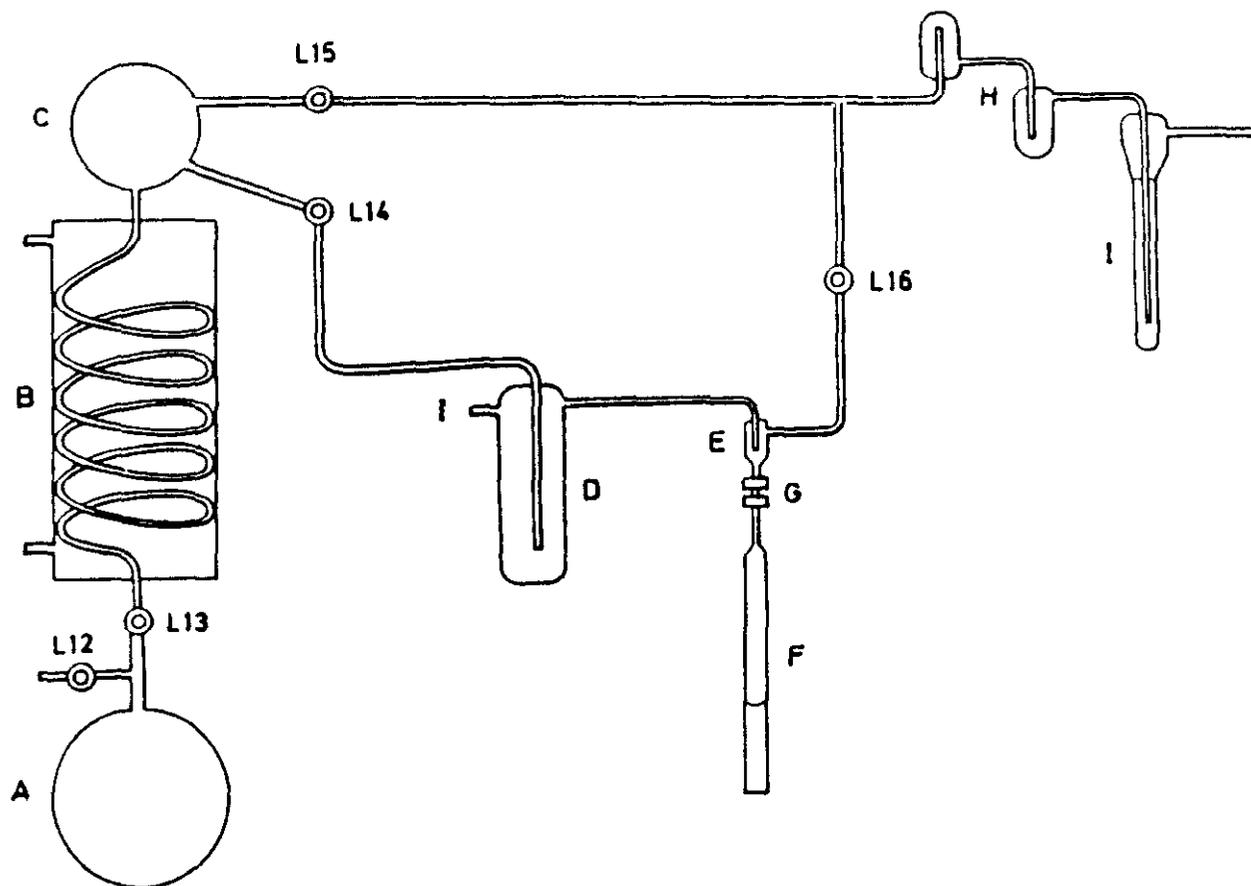


Figura 2.4. Esquema del dispositivo de desgasificación

Para evitar el posible paso de vapores de mercurio que falsearían el peso de sustancia en las ampollas, se ha puesto pan de oro plegado en los recipientes H situados entre el dispositivo de desgasificación y las bombas difusoras. Después de sellar cada ampolla, se evacúa el dispositivo, flameado la línea para que pasen los vapores a la trampa I.

Como puede observarse en la figura 2.1, el dispositivo de desgasificación puede conectarse a la fuente de nitrógeno a través de la llave Lg; antes de introducir el líquido en A se hace circular nitrógeno seco a una presión algo superior a 1 atmósfera por la línea, a fin de evitar humedad que no podría eliminarse durante la desgasificación.

2.2.4. Sistema de regulación, registro y medida de la temperatura

El termostato principal es un recipiente cúbico de unos 40 litros de capacidad. A ella están sujetas las celdas con sus motores de agitación y calefacción. Tiene orificios para el soporte de termómetro, termopila, termistor, termómetro de contacto y sistema de iluminación.

La estabilidad de la temperatura, dentro de los límites recomendados por la IUPAC¹⁴, se comprobó utilizando un termómetro de cuarzo de la casa Hewlett-Packard 2801A con sensibilidad de 0.0001°C resultando que el sistema es capaz de registrar variaciones de 0.001°C, siendo su respuesta a cualquier variación de temperatura del termostato, prácticamente instantánea.

Para la medida se utilizó un termistor de 5 k Ω a 298.15 K, calibrado con el termómetro de cuarzo y unido a un multímetro, pudiendo medirse la temperatura con una precisión de 0.01 grados.

2.2.5. Sistema de vacío.

Se comprobó el vacío conseguido en el sistema mediante un sistema de bomba rotatoria, obteniéndose presiones inferiores a 0.001 Pa, más que suficientes para este tipo de medidas.

2.2.6. Llenado de celdas y ampollas

Las celdas y ampollas han sido descritas con anterioridad. Previamente al llenado se procede a la medida del volumen interno de celdas y ampollas, dato necesario para el cálculo del volumen de la fase de vapor de las celdas, así como para realizar la corrección de pesada a vacío; Cada peso es la media de cuatro pesadas que fluctúan dentro del error de la balanza (± 0.00005 g). La precisión en el volumen externo es superior a ± 0.01 cm³. Conocido el peso de la ampolla vacía y su volumen, se conectan a la línea de desgasificación a través de la unión G de la figura 2.4, se destila hacia la trampa D una cantidad de acetona desgasificada ligeramente superior a la que queremos introducir en el recipiente y se llena ésta en la forma descrita con anterioridad; luego se sella con el soplete y se introduce nitrógeno para retirar el trozo de vidrio que queda conectado a la línea. Los dos trozos se lavan con metanol y se secan a vacío y temperatura ambiente durante 5 horas después de lo cual se pesan, repitiendo las medidas hasta que coincidan dentro del error de la balanza.

Por su parte las celdas se llenan introduciendo el polímero por la rama ancha, se pesan con una precisión de balanza de ± 0.0003 g y posteriormente se sellan las dos ramas y se conecta la principal al manómetro interior. Una vez conectada se rompe el punto de cierre y poco a poco se va haciendo vacío en la celda.

El error máximo cometido en la determinación del peso de ambos componentes, tanto en las celdas como en las ampollas, no sobrepasa de 0.0004 g, lo que conduce a un error en las fracciones molares máximo del orden de ± 0.001 .

2.2.7. Determinación del volumen de la fase de vapor

Es necesario realizar una corrección en el cálculo de las diferentes fracciones molares que se obtienen en las celdas, debida a la cantidad de componente volátil en fase de vapor que ocupa el volumen comprendido entre la superficie del líquido en la celda y la del mercurio en la rama del manómetro interior que comunica con ella (Figura 2.2); este volumen es suma de:

- Volumen libre de la celda
- Volumen desde la aguja indicadora hasta el menisco
- Volumen desde el cierre de la celda hasta la aguja

El método estático presenta la dificultad de eliminar completamente todo el aire del sistema experimental, por ser complicado y difícil. Entonces, en la elaboración de resultados, hemos de hallar los moles de aire que pueda haber en la celda, así como la presión ejercida por los mismos, realizando la correspondiente corrección en la presión de vapor a una temperatura determinada. Para su cálculo utilizamos la ecuación

$$\frac{p_1 - p_2}{RT} = n_a \cdot \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \quad (2.3)$$

- siendo
- p_1 = la presión con nitrógeno entre los manómetros
 - V_1 = volumen de la fase de vapor en el caso anterior
 - p_2 = presión sin nitrógeno entre los manómetros
 - V_2 = volumen de la fase de vapor en este último caso
 - n_a = número de moles de aire que puede haber en la celda

Puesto que $n_a \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ moles, podemos suponer al aire comportamiento ideal, siendo la presión ejercida por esos moles

$$p_a = \frac{RTn_a}{V_2} \quad (2.4)$$

Por tanto la presión de vapor para una temperatura determinada viene dada por

$$p = p(T) - p_a \quad (2.5)$$

Para sistemas binarios, cuando el componente 2 es no volátil, el número de moles de componente 1 presentes en la fase de vapor se calcula, para cada fracción molar, según la relación

$$n = \frac{pV}{RT + Bp} \quad (2.6)$$

en la que p es la presión de vapor, R la constante de los gases y B el segundo coeficiente del virial del acetona a la temperatura T .

El cálculo de la fracción molar para cada punto de la medida total de un sistema se realiza según: a) la cantidad inicial del componente 2 en la celda; b) la cantidad de acetona destilada hasta ese momento, y c) la cantidad del mismo presente en la fase de vapor calculada mediante la ecuación (2.6).

2.2.8. Medida de la presión

La medida de la presión se realiza por diferencia de alturas entre las columnas de mercurio de los dos tipos de manómetros¹⁵ mediante un catetómetro. Las presiones inferiores a 20 kPa se miden en los manómetros interiores, termostatizados junto con las celdas en el termostato principal T_1 (Figura 2.1). En la medida de alturas el principal error surge de variaciones de la horizontalidad del anteojo. No es sistemático y surge de las variaciones de la posición horizontal que experimenta el anteojo al deslizarlo en la regla para realizar las medidas de las alturas de los diferentes meniscos de mercurio. El error viene dado por

$$\Delta h = d (\tan \alpha - \tan \beta) \quad (2.7)$$

en la que Δh es el error, d la distancia horizontal desde la regla a los meniscos y α y β los ángulos formados por el eje óptico del anteojo y la horizontal para las dos lecturas. Hemos considerado que este error es despreciable pues el anteojo dispone de un sistema de nivelación horizontal de gran precisión, sensible a la más mínima desviación de la horizontalidad. Esta corrección se realiza antes de medir cada una de las alturas, después de haber enfocado el menisco. Lecturas sucesivas de una altura, después de variar la posición de todos los niveles y volverlos a nivelar, concuerdan dentro de la precisión de la regla.

La presión en la superficie del líquido en la celda es la suma de las presiones hidrostáticas representadas en el esquema de la Figura 2.5. Se puede expresar por la relación

$$\begin{aligned} p &= p_1 - p_2 + p_3 + p_4 + p_5 = \\ &= (\Delta h_1 \rho_1 - \Delta h_2 \rho_2 + \Delta h_3 \rho_3 + \Delta h_4 \rho_4 + \Delta h_5 \rho_5)g \end{aligned} \quad (2,8)$$

expresado en din/cm^2 y siendo

Δh_i = diferencias de alturas representada en la Figura 2.5

ρ_1 = densidad del mercurio a la temperatura del termostato de los manómetros exteriores.

ρ_2 = densidad del nitrógeno a la temperatura exterior.

ρ_3 = densidad del nitrógeno a la temperatura del termostato principal.

ρ_4 = densidad del mercurio a la temperatura del termostato principal.

ρ_5 = densidad del vapor del componente volátil a la temperatura del termostato principal.

g = gravedad en Madrid

Las presiones totales se expresan en kPa usando la equivalencia de $1 \text{ kPa} = 10.000002 \text{ din}/\text{cm}^2$ dada por Maczynski¹⁶.

El valor de g utilizado es de 979.81 cm s^{-2} correspondiente a la gravedad en Madrid¹⁷.

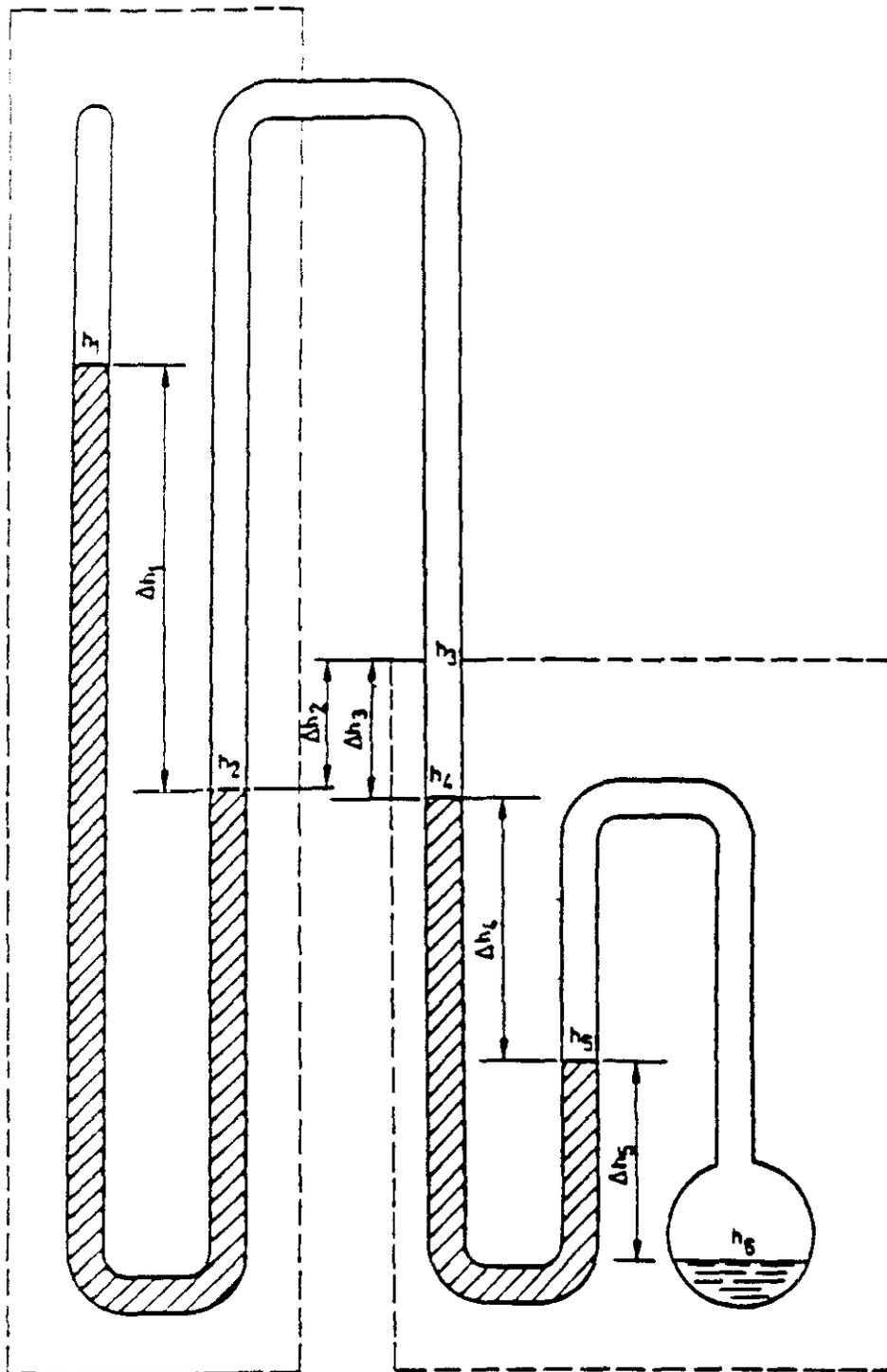


Figure 2.5. Alturas medidas en los manómetros.

La densidad del mercurio se ha calculado, en función de la temperatura, mediante la ecuación¹⁸

$$\rho_{\text{Hg}} = C_0 / (1 + C_1 t + C_2 t^2 + C_3 t^3 + C_4 t^4) \quad (2,9)$$

cuando ρ_{Hg} se expresa en g/cm^3 y t en grados centígrados, las constantes son

$$C_0 = 13.5951 \text{ g/cm}^3$$

$$C_1 = 1.81456 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$C_2 = 9.205 \cdot 10^{-9} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$$

$$C_3 = 6.608 \cdot 10^{-12} \text{ } ^\circ\text{C}^{-3}$$

$$C_4 = 6.732 \cdot 10^{-14} \text{ } ^\circ\text{C}^{-4}$$

Hemos supuesto válida esta ecuación para el mercurio usado en este trabajo puesto que fue lavado cuidadosamente y bidestilado.

La densidad del nitrógeno se ha calculado a partir de la ecuación de estado, truncada en el segundo coeficiente del virial, al igual que la densidad del vapor, lo que conduce a

$$p_v = \frac{Mp}{RT + Bp} \quad (2,10)$$

siendo M el peso molecular del vapor; p la presión del mismo; R la constante de los gases; B el segundo coeficiente del virial del nitrógeno a la temperatura T .

Puesto que la regla del catetómetro fue calibrada por el fabricante a $20 \text{ } ^\circ\text{C}$, las alturas medidas se corrigen mediante la expresión

$$h(T=20 \text{ } ^\circ\text{C})/\text{mm} = h(T) [1 + (20 - T)\alpha] \quad (2,11)$$

siendo $h(T)$ la altura medida a la temperatura del catetómetro; α el coeficiente de dilatación lineal de la regla, cuyo valor es $1.1 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ según el fabricante. La temperatura de la regla se ha medido con un termómetro de décimas.

Todas las contribuciones conducen a un error de ± 0.02 torr cuando se usan los manómetros interiores, y de ± 0.06 torr a presiones $p > 150$ torr, es decir con los dos manómetros.

La medida de la presión de vapor a una temperatura se repite tres veces una vez transcurrido el tiempo suficiente para asegurar el equilibrio térmico y de fases. La temperatura se mide antes y después de medir todas las alturas. Para determinar la presión de vapor a la temperatura deseada, se realizaron tres medidas en un intervalo de 0.1 C alrededor de la temperatura deseada, calculando el valor de la presión por interpolación gráfica; la temperatura intermedia se ha medido siempre en último lugar a fin de asegurar la no existencia de histéresis en las medidas.

2.3.RESULTADOS EXPERIMENTALES.

2.3.1.Sustancias

Se ha utilizado Acetona Carlo Erba RPE de densidad 0.791 g/cm^3 a 293.15 K , valor que concuerda con el bibliográfico¹⁹. Se secó sobre tamices moleculares 0.4 nm , sin posterior purificación excepto la desgasificación llevada a cabo como se describe en el apartado anterior.

El poli(4-hidroxiestireno) (P4HS) fue suministrado por Polysciences Ltd., con dos valores de peso molecular $M_w = 1500-7000$ y 30000 . El poli(acetato de vinilo) (PVA) fue también suministrado por Polysciences Ltd. con $M_w = 90000$. Por osmometría de presión de vapor del polímero disuelto en 1,4 dioxano y por GPC se obtuvo $M_n=1500$ y 5100 para las dos muestras. Los experimentos de HPLC se concluyó que la polidispersidad era de $M_w/M_n \cong 2$ para las tres muestras de polímeros. Experimentos de dispersión de luz confirmaron esta polidispersidad. Es conocido¹⁹ que los grupos hidroxilos del P4HS pueden oxidarse a quinonas pero tanto los espectros IR como RMN de ^1H y ^{13}C revelan que la cantidad de estos últimos es despreciable. Finalmente cabe decir que las medidas de equilibrio líquido vapor fueron realizadas con el P4HS de menor peso molecular ya que la diferencia de pesos moleculares no era suficientemente grande para esperar un comportamiento distinto

2.3.2.Presiones de vapor

Se han medido las presiones de vapor del sistema P4HS + Acetona en función de la fracción en peso del disolvente w_1 en el intervalo $0.34 < w_1 < 1.00$ y a seis temperaturas. La Tabla 2.1 recoge los resultados experimentales, que también se muestran en la Figura 2.6 para tres composiciones.

Tabla 2.1. Presión de vapor en torr, para el sistema binario acetona (1) + P4HS (2) en función de la fracción en peso de acetona w_1 y a seis temperaturas.

w_1	T (K)					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
0.3477	122.74	149.16	183.46	222.99	270.69	328.28
0.3852	133.19	165.11	200.08	246.98	299.56	363.15
0.4422	—	182.17	225.76	276.18	334.59	404.69
0.4515	148.00	184.72	227.93	279.40	341.15	411.66
0.5077	159.97	199.86	246.19	301.49	365.90	441.40
0.5409	165.84	204.98	252.51	311.42	378.39	456.47
0.5598	167.33	207.86	256.07	315.17	384.04	464.37
0.5965	171.76	213.23	263.74	323.40	394.40	474.47
0.6372	175.34	217.70	268.98	329.67	402.53	485.18
0.6379	174.04	216.94	268.23	329.64	401.17	484.46
0.6890	178.31	220.55	274.67	336.50	408.66	493.12
0.7513	181.14	225.81	278.77	341.15	414.80	500.53
0.7807	182.59	226.86	280.51	343.54	416.60	503.52
0.8137	183.22	227.92	281.57	345.17	418.56	505.48
0.8561	183.78	228.80	282.93	346.13	420.79	508.19
0.8898	184.16	228.64	282.83	346.89	421.89	508.97

A la vista de este sistema en donde la intensidad de las interacciones específicas es máxima, cabría esperar la mayor dependencia de la presión de vapor con la temperatura (la intensidad del enlace de hidrógeno es afectada por la temperatura). Sin embargo como podemos observar en la Figura 2.6, dicha variación sigue un comportamiento muy suave. En los demás sistemas es previsible un comportamiento que, en el peor de los casos, sería igual de complejo que el del sistema P4HS + acetona; por lo que no nos ha parecido necesario realizar medidas a tantas temperaturas.

Se han medido las presiones de vapor de PVAc + Acetona a tres temperaturas, estando los resultados recogidos en la Tabla 2.2.

Finalmente se procedió a la medida del sistema ternario mezclando los dos polímeros en proporciones de 20, 40, 60 y 80 % de PVAc en peso en la mezcla

sólida. En la Figura 2.7 aparecen las proporciones exactas sobre un diagrama ternario de composiciones. Como se puede ver no hemos podido medir composiciones muy concentradas de polímeros ya que la alta viscosidad hacía inviable un alcance del equilibrio en tiempos inferiores a tres semanas. Sobre esta mezcla se fue añadiendo la acetona de modo análogo a los sistemas binarios. En la Tabla 2.3 aparecen los valores obtenidos en función de las proporciones en peso de PVAc en la mezcla de polímeros a tres temperaturas. Finalmente, la Figura 2.8 muestra los valores obtenidos a 308.15 K para los tres sistemas.

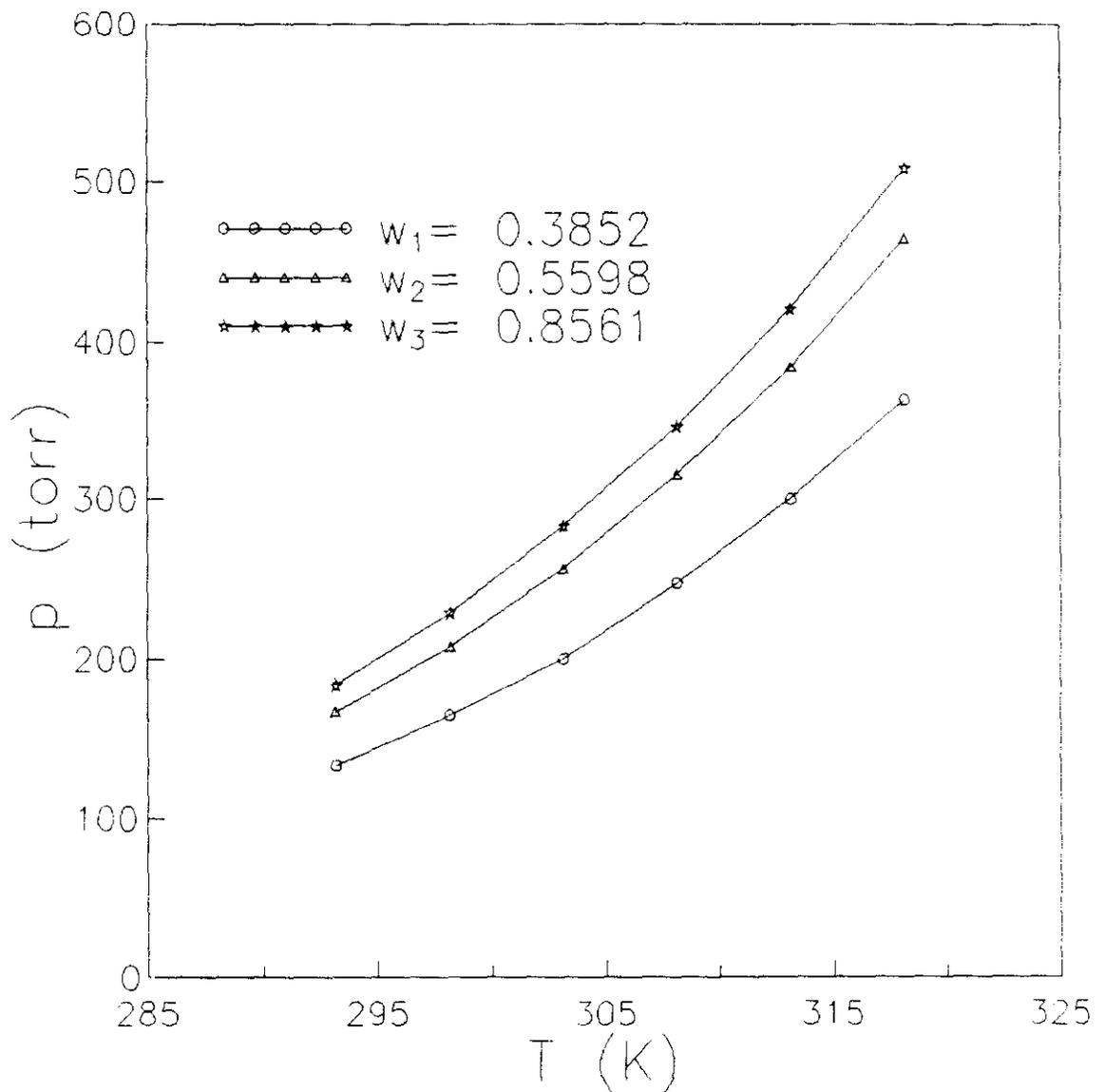


Figura 2.6. Comportamiento de la presión de vapor p del sistema acetona(1) + P4HS(2) en función de la temperatura en K para tres fracciones en peso de acetona w_1 .

Tabla 2.2. Valores medidos de presión en torr del sistema binario acetona (1) + PVAc (3) en función de la fracción en peso de acetona w_1 y a tres temperaturas.

w_1	T (K)		
	298.15	308.15	318.15
0.4154	210.56	---	---
0.4568	216.00	325.05	476.74
0.4958	219.17	330.67	483.40
0.5466	222.68	336.09	493.76
0.6079	225.42	340.14	500.18
0.6386	226.97	342.30	503.76
0.6718	227.77	344.15	505.49
0.7032	228.77	345.65	506.58
0.7454	229.02	346.66	508.05
0.7554	229.56	346.61	508.67
0.7837	229.78	346.93	510.13
0.8178	229.80	347.05	509.00

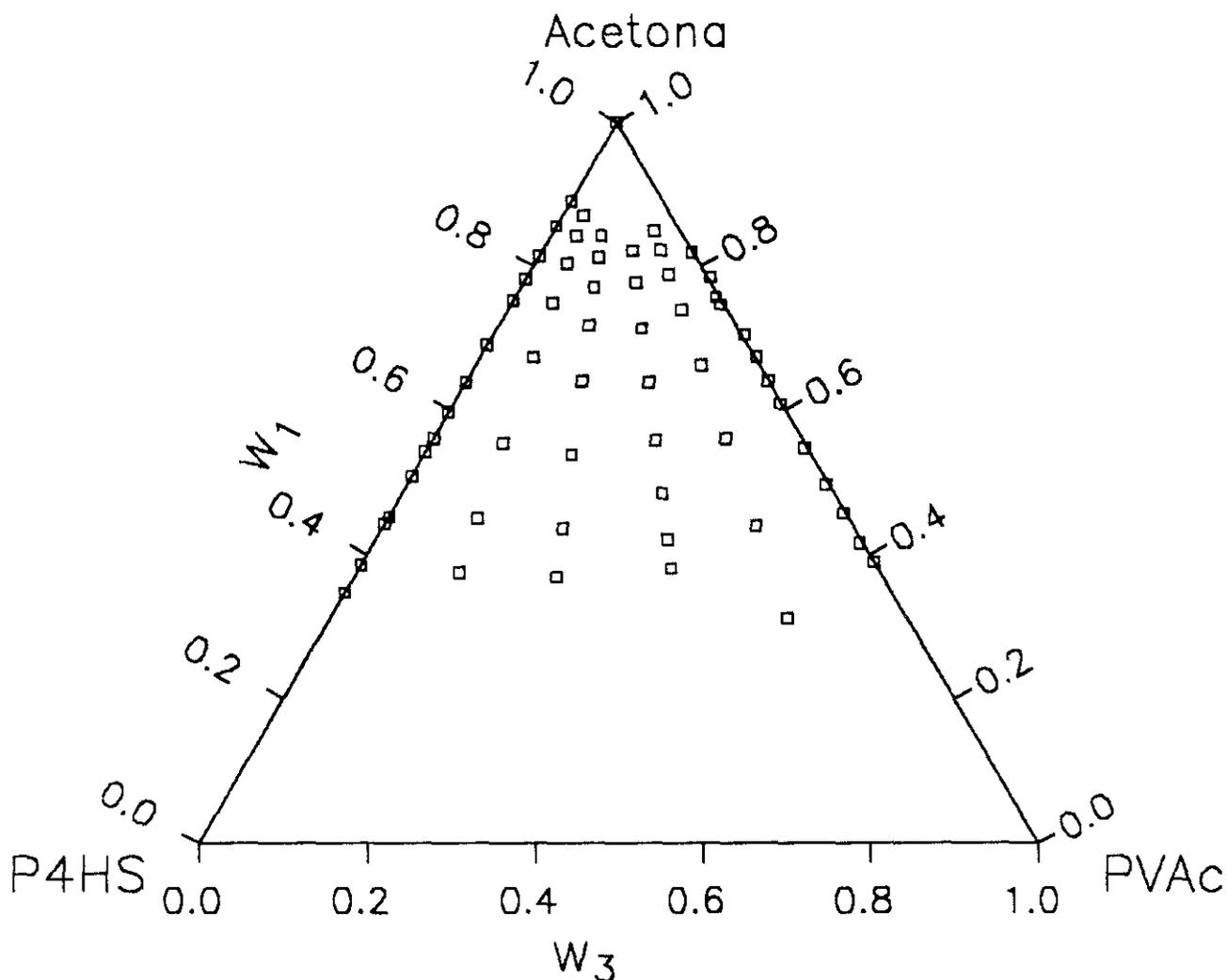


Figura 2.7. Diagrama ternario en el que se representan las composiciones en fracciones en peso de acetona: w_1 , P4HS: w_2 y PVAc: w_3 a las que se midió la presión de vapor experimental.

Tabla 2.3. Valores medidos de presión en torr del sistema ternario acetona (1) + P4HS (2) + PVAc(3) en función de la fracción en peso de acetona w_1 y a tres temperaturas.

			T (K)		
w_3/w_2	w_1	w_3	298.15	308.15	318.15
0.2413	0.3755	0.1214	175.26	264.52	385.82
	0.4488	0.1072	195.53	294.76	432.24
	0.5536	0.0868	213.42	322.56	473.78
	0.6713	0.0639	223.11	337.70	495.76
	0.7483	0.0489	226.49	342.56	502.82
	0.8028	0.0383	227.99	344.87	506.26
	0.8421	0.0307	228.98	346.40	508.39
	0.8703	0.0252	229.79	347.06	509.42
0.6184	0.3697	0.2408	187.45	282.52	411.58
	0.4361	0.2155	200.12	302.51	443.82
	0.5371	0.1769	214.31	324.41	476.36
	0.6385	0.1381	222.48	336.49	494.18
	0.7161	0.1085	226.29	342.62	502.02
	0.7690	0.0883	227.39	343.95	505.12
	0.8110	0.0722	228.29	345.34	506.96
	0.8418	0.0604	228.87	346.09	508.19
1.5113	0.3815	0.3722	200.70	300.50	438.35
	0.4205	0.3487	205.23	310.94	455.09
	0.4849	0.3100	214.11	323.76	475.40
	0.5568	0.2667	220.53	333.67	489.58
	0.6375	0.2182	224.86	340.36	499.37
	0.7117	0.1735	227.21	344.87	505.34
	0.7760	0.1348	228.86	346.17	508.29
	0.8206	0.1080	229.99	347.30	509.81
3.8286	0.3121	0.5454	189.30	283.28	411.65
	0.4387	0.4451	211.60	319.31	467.36
	0.5597	0.3491	222.25	336.40	493.77
	0.6608	0.2690	226.93	343.19	503.76
	0.7379	0.2078	228.75	346.28	508.15
	0.7876	0.1684	229.56	347.27	509.70
	0.8217	0.1414	229.80	347.88	510.57
	0.8488	0.1199	230.04	348.14	511.07

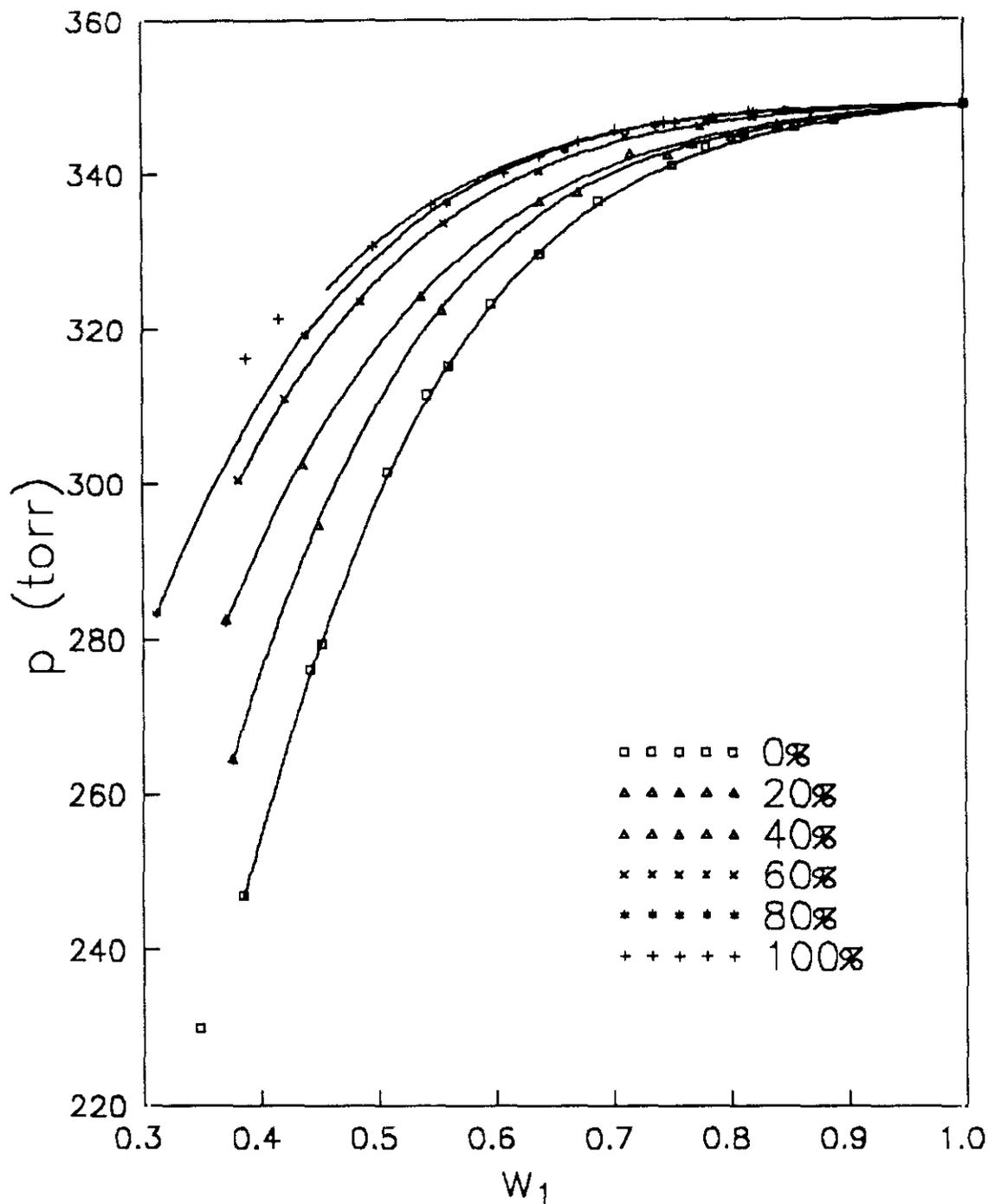


Figura 2.8. Valores experimentales de presión de vapor p (torr) del sistema ternario Acetona(1) + P4HS(2) + PVAc(3) en función de la fracción en peso de acetona w_1 y a 308.15 K. Los porcentajes indicados se refieren a la proporción del PVAc en la mezcla de los dos polímeros. Las líneas representan los ajustes empíricos de estos valores mediante la ec.(2,13).

Como puede observarse, para un mismo valor de w_1 la presión es mayor en el sistema con PVAc que en el de P4HS, lo que sin duda es un reflejo de las interacciones específicas que existen en el segundo sistema.

2.3.3. Actividad del disolvente y parametro de interacción χ

La actividad del disolvente (a_1) puede obtenerse fácilmente a partir de p a través de la ec.(2,1), donde las variaciones de $B_{11}(T)$ y $p_1^0(T)$ con la temperatura se han tomado de las ref. 20 y 21 respectivamente. Las Tablas 2.4, 2.5 y 2.6 recogen los valores de a_1 para los sistemas binarios y el sistema ternario respectivamente. La Figura 2.9 muestra dichos resultados.

Como vimos en la introducción de este capítulo, calcularemos el potencial químico residual reducido χ_{12} (parametro de Flory-Huggins),

$$(\mu_1 - \mu_1^0) = RT \ln a_1 = \ln (1 - \phi_2) + \phi_2 (1 - 1/x) + \chi \phi_2^2 \quad (2,12)$$

donde $x = v_2 / v_1$ (relación de volúmenes molares), y la fracción en volumen ϕ_2 fue calculada a partir de w_1 utilizando los valores de densidad de acetona en función de la temperatura de la ref.22, y una densidad de 1.15 g.cm^{-3} para el P4HS obtenido por picnometría a 25°C (ver también la ref. 23). Las Tablas 2.7, 2.8 y 2.9 recogen los resultados obtenidos. Si bien los valores de χ_{12} pueden parecer innecesarios una vez que a_1 es conocido, dan una idea más clara sobre el tipo de interacciones en la disolución, ya que no contienen contribuciones combinatoriales.

Tabla 2.4. Actividad del disolvente para el sistema binario acetona(1)+ P4HS(2) en función de la fracción en peso de acetona w_1 y de la temperatura.

w_1	T (K)					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
0.3852	0.7221	0.7216	0.7081	0.7150	0.7137	0.7180
0.4422	-----	0.7947	0.7968	0.7972	0.7946	0.7974
0.4515	0.8015	0.8055	0.8043	0.8063	0.8097	0.8106
0.5077	0.8647	0.8701	0.8671	0.8681	0.8665	0.8671
0.5409	0.8959	0.8919	0.8887	0.8959	0.8951	0.8955
0.5598	0.9039	0.9041	0.9009	0.9063	0.9080	0.9104
0.5965	0.9272	0.9269	0.9272	0.9292	0.9316	0.9294
0.6372	0.9462	0.9458	0.9451	0.9467	0.9501	0.9496
0.6379	0.9393	0.9426	0.9425	0.9466	0.9470	0.9482
0.6890	0.9620	0.9579	0.9645	0.9656	0.9641	0.9645
0.7513	0.9768	0.9802	0.9784	0.9785	0.9780	0.9784
0.7807	0.9842	0.9846	0.9844	0.9852	0.9821	0.9840
0.8137	0.9879	0.9891	0.9880	0.9897	0.9865	0.9876
0.8561	0.9905	0.9928	0.9926	0.9923	0.9916	0.9927
0.8898	0.9926	0.9921	0.9923	0.9944	0.9941	0.9941

Tabla 2.5. Actividad del disolvente a_1 para el sistema binario acetona (1) + PVAc (3) en función de la fracción en peso de acetona w_1 y de la temperatura.

w_1	T (°K)		
	298.15	308.15	318.15
0.4154	0.9157		
0.4568	0.9386	0.9338	0.9337
0.4958	0.9521	0.9494	0.9462
0.5466	0.9669	0.9645	0.9657
0.6079	0.9785	0.9757	0.9777
0.6386	0.9851	0.9817	0.9844
0.6718	0.9885	0.9868	0.9876
0.7032	0.9927	0.9910	0.9897
0.7454	0.9937	0.9938	0.9924
0.7554	0.9960	0.9937	0.9936
0.7837	0.9970	0.9945	0.9961
0.8178	0.9995	0.9976	0.9969

Tabla 2.6. Actividad del disolvente a_1 para el sistema ternario acetona (1) + P4HS (2) + PVAc(3) en función de la fracción en peso de acetona w_1 y de la temperatura.

w_3/w_2	w_1	w_3	T (K)		
			298.15	308.15	318.15
0.2413	0.3755	0.1214	0.7651	0.7644	0.7614
	0.4488	0.1072	0.8516	0.8493	0.8497
	0.5536	0.0868	0.9277	0.9269	0.9281
	0.6713	0.0639	0.9687	0.9690	0.9694
	0.7483	0.0489	0.9830	0.9824	0.9826
	0.8028	0.0383	0.9894	0.9888	0.9891
	0.8421	0.0307	0.9936	0.9931	0.9931
	0.8703	0.0252	0.9970	0.9949	0.9950
0.6184	0.3697	0.2408	0.8172	0.8150	0.8105
	0.4361	0.2155	0.8712	0.8710	0.8716
	0.5371	0.1769	0.9315	0.9320	0.9330
	0.6385	0.1381	0.9661	0.9656	0.9665
	0.7161	0.1085	0.9822	0.9826	0.9811
	0.7690	0.0883	0.9869	0.9863	0.9869
	0.8110	0.0722	0.9907	0.9901	0.9904
	0.8418	0.0604	0.9931	0.9922	0.9927
1.5113	0.3815	0.3722	0.8737	0.8654	0.8613
	0.4205	0.3487	0.8929	0.8945	0.8929
	0.4849	0.3100	0.9306	0.9302	0.9312
	0.5568	0.2667	0.9578	0.9578	0.9578
	0.6375	0.2182	0.9762	0.9763	0.9762
	0.7117	0.1735	0.9861	0.9888	0.9874
	0.7760	0.1348	0.9931	0.9924	0.9929
	0.8206	0.1080	0.9978	0.9956	0.9957
3.8286	0.3121	0.5454	0.8737	0.8654	0.8613
	0.4387	0.4451	0.8929	0.8945	0.8929
	0.5597	0.3491	0.9306	0.9302	0.9312
	0.6608	0.2690	0.9578	0.9578	0.9578
	0.7379	0.2078	0.9762	0.9763	0.9762
	0.7876	0.1684	0.9861	0.9888	0.9874
	0.8217	0.1414	0.9931	0.9924	0.9929
	0.8488	0.1199	0.9978	0.9956	0.9957

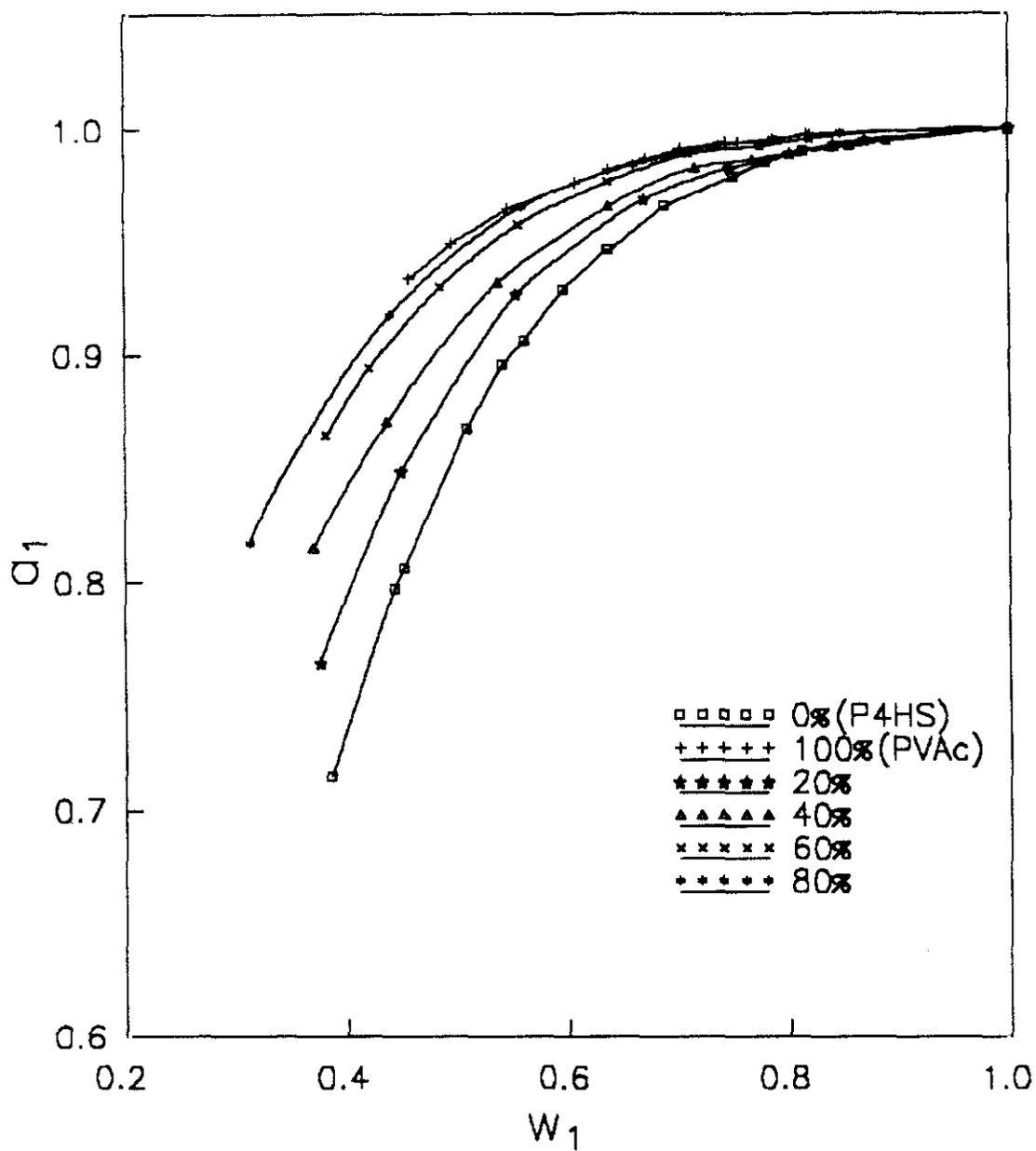


Figura 2.9. Actividad experimental de la acetona a_1 para el sistema Acetona(1) + P4HS(2) + PVAc(3) en función de la fracción en peso de acetona w_1 y de PVAc en la mezcla de polímeros a 308.15 K.

Tabla 2.7. Valores del parámetro χ de Flory-Huggins obtenidos del ajuste de los datos de presión de vapor del sistema binario acetona (1) + P4HS (2) a seis temperaturas.

w_1	T (K)					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
0.3852	-0.36	0.36	-0.35	-0.35	-0.35	-0.35
0.4422	----	-0.22	-0.22	-0.22	-0.21	-0.21
0.4515	-0.20	-0.20	-0.20	-0.20	-0.19	-0.19
0.5077	-0.09	-0.09	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08
0.5409	-0.03	-0.03	-0.03	-0.02	-0.02	-0.02
0.5598	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
0.5965	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07
0.6372	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
0.6379	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
0.689	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
0.7513	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
0.7807	0.27	0.27	0.27	0.26	0.26	0.26
0.8137	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
0.8561	0.32	0.32	0.32	0.32	0.31	0.31
0.8898	0.34	0.34	0.33	0.33	0.33	0.33

Tabla 2.8. Valores del parámetro χ de Flory-Huggins obtenidos del ajuste de los datos de presión de vapor del sistema binario acetona (1) + PVAc (3) a tres temperaturas.

w_1	T (K)		
	298.15	308.15	318.15
0.4154	0.38	0.36	0.34
0.4568	0.38	0.37	0.35
0.4958	0.39	0.37	0.36
0.5466	0.39	0.38	0.36
0.6079	0.40	0.38	0.37
0.6386	0.40	0.38	0.37
0.6718	0.40	0.39	0.37
0.7032	0.40	0.39	0.37
0.7454	0.40	0.39	0.37
0.7554	0.40	0.39	0.37
0.7837	0.40	0.39	0.37
0.8178	0.40	0.39	0.37

Tabla 2.9. Valores obtenidos del parámetro χ de Flory-Huggins obtenidos del ajuste de los datos de presión de vapor del sistema ternario acetona (1) + P4HS (2) + PVAc(3) en función de la fracción en peso de acetona w_1 y a tres temperaturas.

			T (K)		
w_3/w_2	w_1	w_3	298.15	308.15	318.15
0.2413	0.3755	0.1214	-0.07	-0.09	-0.10
	0.4488	0.1072	0.06	0.04	0.03
	0.5536	0.0868	0.20	0.18	0.16
	0.6713	0.0639	0.31	0.29	0.27
	0.7483	0.0489	0.35	0.33	0.31
	0.8028	0.0383	0.38	0.35	0.33
	0.8421	0.0307	0.39	0.37	0.34
	0.8703	0.0252	0.39	0.37	0.35
0.6184	0.3697	0.2408	0.16	0.14	0.12
	0.4361	0.2155	0.20	0.18	0.17
	0.5371	0.1769	0.26	0.24	0.23
	0.6385	0.1381	0.31	0.29	0.27
	0.7161	0.1085	0.33	0.33	0.30
	0.7690	0.0883	0.35	0.33	0.31
	0.8110	0.0722	0.36	0.34	0.33
	0.8418	0.0604	0.37	0.35	0.33
1.5113	0.3815	0.3722	0.31	0.29	0.28
	0.4205	0.3487	0.33	0.31	0.30
	0.4849	0.3100	0.36	0.34	0.32
	0.5568	0.2667	0.39	0.37	0.35
	0.6375	0.2182	0.41	0.40	0.38
	0.7117	0.1735	0.44	0.42	0.40
	0.7760	0.1348	0.45	0.44	0.42
	0.8206	0.1080	0.47	0.45	0.43
3.8286	0.3121	0.5454	0.34	0.31	0.29
	0.4387	0.4451	0.38	0.36	0.33
	0.5597	0.3491	0.42	0.40	0.37
	0.6608	0.2690	0.45	0.43	0.40
	0.7379	0.2078	0.47	0.45	0.42
	0.7876	0.1684	0.49	0.46	0.43
	0.8217	0.1414	0.50	0.47	0.44
	0.8488	0.1199	0.50	0.47	0.45

Es difícil obtener información de la dependencia con la temperatura de χ partir de experimentos de equilibrio de fases, ya que generalmente el error experimental es excesivamente grande para permitir observar esta variación. Sin embargo para el sistema poli(estireno) + ciclohexano se propuso una dependencia funcional $\chi = \chi(T, \phi)^{24}$

$$\chi = \chi_0 + \chi_1\phi_2 + \chi_2\phi_2^2; \quad \chi_0 = \chi_{01} + \chi_{02}T^{-1} \quad (2,13)$$

Siendo ϕ_2 la fracción en volumen del polímero. Una vez que la ec.(2.13) es adoptada, los parámetros χ_i pueden ser obtenidos ajustando los datos experimentales de presión de vapor. Los valores óptimos para los parámetros están recogidos en la Tabla 2.10. La Figura 2.8 muestra los valores calculados de la presión de vapor usando las ec.(2,1), (2,2) y (2,13) , y los parámetros de la Tabla 2.10 , a la temperatura de 308.15 K. Los residuos de los ajustes se muestran en las Tablas 2.11, 2.12 y 2.13.

Tabla 2.10. Parámetros ajustados de la expresión del parámetro χ de Flory-Huggins de la ecuación (3,12) para la presión de vapor de cada sistema medido. σ representa la desviación estándar del ajuste.

%PVAc	χ_{01}	χ_{02}	χ_1	χ_2	σ (Torr)
0 (P4HS)	0.29	25.654	-0.369	-1.983	0.68
20	-0.311	212.78	0.076	-1.822	0.33
40	-0.204	178.88	-0.188	-0.491	0.44
60	-0.086	175.28	-0.261	-0.208	0.49
80	-0.328	257.67	-0.326	-0.014	0.38
100 (PVAc)	-0.16	165.57	0.1	-0.29	0.41

Table 2.11. Residuos del ajuste Δp (torr) entre la presión ajustada y la experimental para cada composición del sistema y temperatura. $\Delta p = p(\text{ajustada}) - p(\text{experimental})$, para el sistema binario acetona(1) + P4HS (2)

w_1	T (K)					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
0.3852	-2.58	2.63	1.16	-0.25	1.1	0.21
0.4422	---	-0.4	-0.64	-0.36	1.34	1.06
0.4515	0.27	-0.25	0.48	0.45	-0.25	0.03
0.5077	-0.32	-1.38	-0.53	-0.63	0.38	0.78
0.5409	-0.97	-0.06	1.06	-0.86	-0.35	-0.17
0.5598	0.07	0.22	1.39	0.1	-0.26	-1.14
0.5965	-0.11	0.05	0.15	-0.33	-1.17	0.01
0.6372	-0.06	0.1	0.45	0.14	-1.13	-0.87
0.6379	1.27	0.91	1.27	0.27	0.31	-0.02
0.689	0.35	1.43	-0.03	-0.36	0.33	0.31
0.7513	0.3	-0.38	0.05	0.07	0.35	0.3
0.7807	-0.17	-0.29	-0.28	-0.59	0.61	-0.18
0.8137	-0.05	-0.33	-0.09	-0.68	0.52	0.09
0.8561	0.25	-0.22	-0.21	-0.15	0.13	-0.39
0.8898	0.33	0.53	0.61	0.00	0.15	0.15

Tabla 2.12. Residuos del ajuste Δp (torr) entre la presión ajustada y la experimental para cada composición del sistema y temperatura. $\Delta p = p(\text{ajustada}) - p(\text{experimental})$, para el sistema binario acetona(1) + PVAc (3)

w_1	T (K)		
	298.15	308.15	318.15
0.4154	-0.1	---	---
0.4568	-0.58	0.17	-0.48
0.4958	-0.12	0.16	1.18
0.5466	-0.05	0.3	-0.75
0.6079	0.21	0.92	-0.11
0.6386	-0.23	0.51	-1.02
0.6718	-0.09	0.17	-0.48
0.7032	-0.37	-0.18	0.14
1.	0.0	0.0	0.0

Tabla 2.13. Residuos del ajuste Δp (torr) entre la presión ajustada y la experimental para cada composición y temperatura. $\Delta p = p(\text{ajustada}) - p(\text{experimental})$ del sistema ternario acetona(1) + P4HS(2) + PVAc (3)

w_3/w_2	w_1	T (K)		
		298.15	308.15	318.15
0.2413	0.3755	-0.31	-0.53	0.52
	0.4488	0.07	0.51	0.12
	0.5536	0.23	0.2	-0.84
	0.6713	0.42	0.26	-0.23
	0.7483	0.22	0.35	0.15
	0.8028	0.10	0.22	0.04
	0.8421	-0.16	-0.16	-0.33
	0.8703	-0.55	-0.16	-0.35
	1.	0.0	0.0	0.0
0.6184	0.3697	-0.69	-0.81	0.53
	0.4361	0.74	0.68	0.09
	0.5371	0.5	0.14	-0.78
	0.6385	0.2	0.17	-0.54
	0.7161	-0.16	-0.58	-0.34
	0.769	0.25	0.45	0.15
	0.811	0.23	0.44	0.41
	0.8418	0.16	0.49	0.39
	1.	0.0	0.0	0.0
1.5113	0.3815	-1.58	-0.22	0.91
	0.4205	0.77	-0.06	-0.08
	0.4849	0.47	0.27	-0.81
	0.5568	0.44	0.21	-0.31
	0.6375	0.5	0.36	0.18
	0.7117	0.5	-0.42	-0.14
	0.776	0.07	0.19	-0.13
	0.8206	-0.5	-0.06	-0.28
	1.	0.0	0.0	0.0
3.8286	0.3121	-0.84	-0.29	0.65
	0.4387	0.52	0.21	-0.45
	0.5597	0.79	0.27	-0.85
	0.6608	0.45	0.43	-0.13
	0.7379	0.29	0.08	-0.2
	0.7876	0.09	0.12	-0.1
	0.8217	0.12	-0.01	-0.18
	0.8488	0.04	0.01	-0.2
	1.	0.0	0.0	0.0

Como se puede observar el ajuste es muy bueno, lo que apoya la validez de la ec.(2,13)

En el caso de las mezclas ternarias se ha seguido el mismo formalismo sustituyendo en la ec(2,13) $\phi_2 \rightarrow \phi_p$, donde $\phi_p = \phi_2 + \phi_3 = 1 - \phi_1$. y extendiendo χ a:

$$\chi\phi_2^2 \rightarrow \phi_2^2 \chi_{12} + \phi_3^2 \chi_{13} + 2 \phi_2 \phi_3 \chi_{23} \quad (2,14)$$

donde χ_{23} ahora tambien puede ponerse en función de ϕ_p .

Como puede observarse, el comportamiento de χ es distinto en ambos sistemas, pues en el sistema con P4HS χ toma valores muy negativos para pequeños valores de w_1 . Estos valores negativos son típicos de sistemas en los que existen interacciones específicas fuertes como los enlaces de hidrógeno. También $(d\chi/dw)$ es mucho mayor en sistemas con mayor proporción de P4HS.

La Figura 2.10 ilustra la bondad del ajuste para todo el sistema ternario. Se ha representado los residuos del ajuste de la presión de vapor del sistema ternario en función de la fracción total de polímero/s: $w_2 + w_3$, y de la proporción relativa entre ellos: $w_3/(w_2 + w_3)$ a la temperatura de 308.15 K.

2.3.4.Consistencia termodinámica de los datos de equilibrio de vapor.

Es difícil obtener la dependencia con la temperatura de χ a partir de este tipo de medidas de equilibrio líquido-vapor. Sería deseable un test que comprobara la consistencia termodinámica de datos de equilibrio de fases (y en definitiva de χ). Hemos desarrollado este tipo de test para χ , y especialmente para $(\partial\chi, \partial T)_\phi$ y $(\partial\chi, \partial\phi)_T$, a partir de condiciones generales de equilibrio.^{25,26}

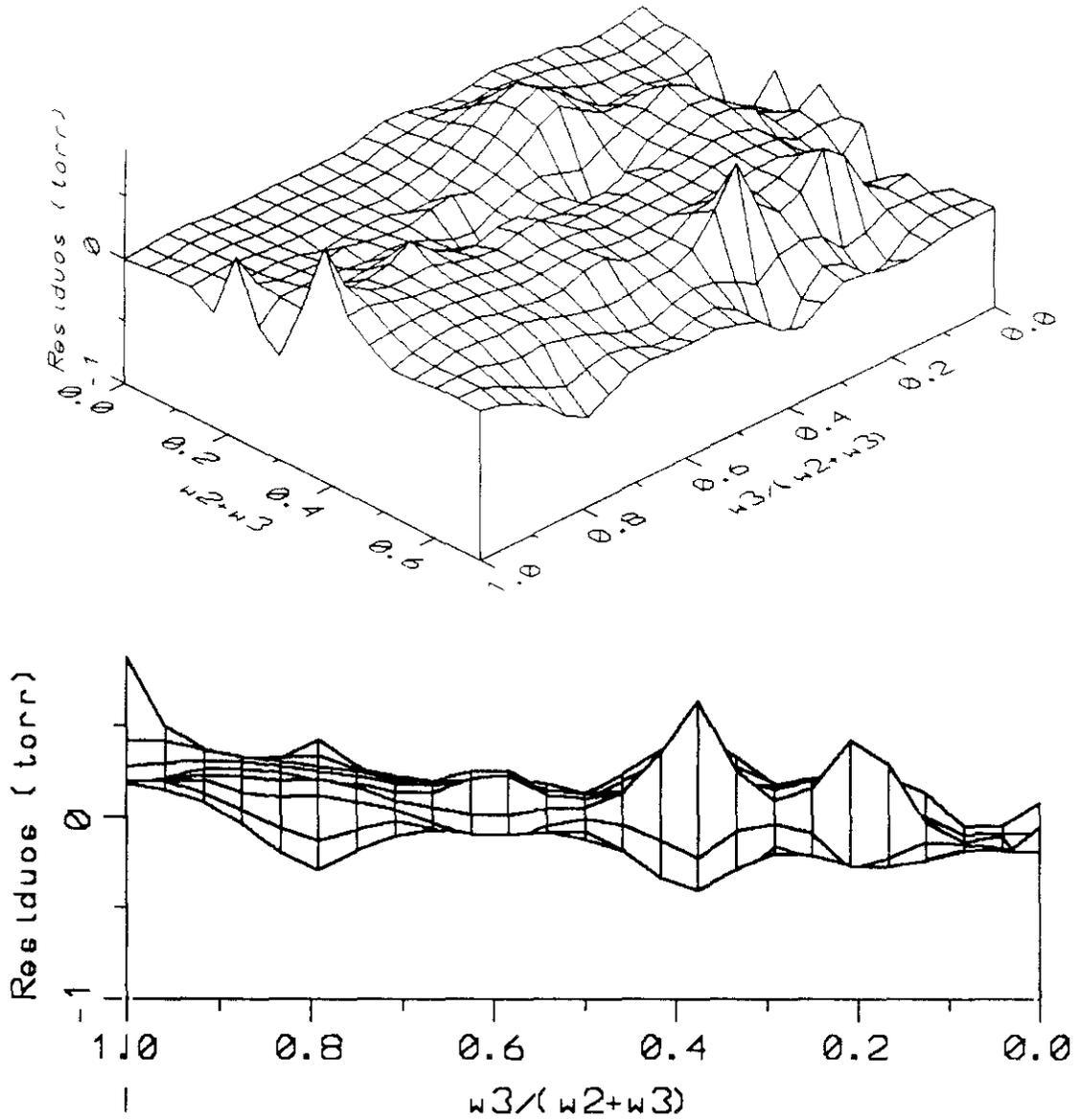


Figura 2.10. Representación tridimensional (parte superior) de los residuos (Torr) del ajuste de la presión de vapor del sistema ternario acetona(1)+P4HS(2)+PVAc(3) en función de la fracción total de polímero/s: $w_2 + w_3$, y de la proporción relativa entre ellos: $w_3/(w_2 + w_3)$. La temperatura escogida ha sido de 308.15 K. En la parte inferior se representa una vista lateral de la superficie

A lo largo de la curva líquido-vapor se cumple:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_1^I}\right)_p = - (x_1^I - x_1^{II}) \frac{RT^2}{S_{cc}^I L^{II}} \quad (2,15)$$

donde x_1 es la fracción molar del solvente y I y II hacen referencia a las fases líquido y vapor respectivamente (obviamente $x_1^{II} = 1$).

Además

$$L^{II} = (1 - x_1^{II})L_2 + x_1^{II}L_1 \quad (2.16)$$

donde

$$\frac{L_1}{T} = \left(\frac{\partial \mu_1^{II}(T, x_1^{II})}{\partial T} \right)_{x_1^{II}, p} - \left(\frac{\partial \mu_1^I(T, x_1^I)}{\partial T} \right)_{x_1^I, p} \quad (2.17)$$

Ecuaciones análogas se pueden escribir para $(\partial T / \partial x^{II})_p$, L^I y L_2/T . Para la mayoría de los sistemas polímero-disolvente la diferencia entre la presión de vapor de equilibrio y la del disolvente puro es pequeña y se puede deducir que:

$$\frac{L_1}{T} = S_{comb} \left(\frac{\partial (\mu_1 - \mu_0)^{res}}{\partial T} \right)_{x_1^I, p} \quad (2.18)$$

donde los términos *comb* y *res* hacen referencia a las contribuciones combinatorial y residual al potencial químico respectivamente

Por otro lado el límite de alta longitud de onda de la función de correlación concentración-concentración, S_{cc}^I , se expresa como²⁷

$$S_{cc}^I = (1 - x_1^I) \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1^I} \right) \quad (2.19)$$

Utilizando la ec.(2.13) y después de sustituir en las ec.(2.15)-(2.19) hemos obtenido:

$$0 \geq - \frac{\phi_2^2 \left[-2\chi \frac{\phi_1}{x_2} + \left(\frac{\partial \chi}{\partial x_1} \right)_{T,p} x_1 \right] + 1 - x_1 x_2 \frac{\beta^2}{(1 - \beta x_1)^2}}{x_1 \left(\ln \phi_1 + (1 - 1/r_2)\phi_2 + \phi_2^2 \left(\chi + T \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_{x,p} \right) \right)} \quad (2.20)$$

en donde $\beta = (\gamma - 1)/\gamma$ y $\gamma = r_2/r_1 = v_2/v_1$.

Hemos comprobado esta condición con los datos obtenidos resultando cumplirse dentro del error experimental para $w_1 \geq 0.45$. A concentraciones mayores de polímero $w_1 \leq 0.38$, la parte derecha de la ec.(2,20) resultó ser negativa aunque el valor absoluto muy pequeño casi dentro del error experimental en $(\partial\chi/\partial x)_p$. Es posible dar dos explicaciones a este resultado: por un lado puede que al hallarse estos puntos en la frontera de la superficie p, ϕ, T y el ajuste matemático introduzca errores numéricos (de hecho, toma valores pequeños y suponiendo que el valor fuera el mismo a $w_1 \leq 0.38$ que cuando $w_1 \geq 0.45$ la condición se cumple), y por otro, el hecho de que las mezclas muy concentradas en polímero eran muy viscosas y, aunque se mantuvieron termostatazándose más tiempo no fuera suficiente e introdujera un error sistemático

También se comprobó esta condición en la superficie $\chi(\phi, T)$ propuesta para el sistema poliestireno + ciclohexano²⁸ resultando ser consistente en el intervalo sugerido por los autores

2.3.5. Composición local en mezclas binarias.

Aunque las propiedades termodinámicas de las disoluciones poliméricas han sido discutidas fundamentalmente en base a teorías que suponen una distribución al azar de los segmentos de polímero y las moléculas de disolvente,^{3,28,29} tanto las teorías mecano-estadísticas de mezclas simples,³⁰ como la existencia de absorción preferencial en mezclas polímero+disolvente 1 + disolvente 2 indican³¹ que con seguridad la hipótesis de distribución al azar de partículas en la disolución no es correcta. Recientemente Pouchly³² ha mostrado que la introducción de la hipótesis de distribución no al azar, incluso de forma aproximada, mejora de forma apreciable la capacidad de los modelos de red simple para predecir la absorción preferencial. Puesto que en las disoluciones que hemos estudiado en esta memoria cabe esperar la existencia de interacciones específicas, es conveniente tener alguna idea de la estructura de las disoluciones.

La teoría de Kirkwood-Buff³³ ha sido utilizada en los últimos años para discutir la tendencia de un componente a rodearse preferencialmente de moléculas de su misma especie de las del otro componente en disoluciones binarias no poliméricas^{34,35,36,37}. Zimm^{38,39} utilizó el mismo formalismo para discutir la tendencia de un disolvente a formar agregados, y Saeki et al.^{40,41} han obtenido la función de agregamiento G_{11} a partir de datos de absorción de vapor en disoluciones de poli(butadieno)⁴⁰ y poli(isobutileno)⁴¹. G_{11} se define en terminos de la función de distribución radial como:

$$G_{11} = \frac{4\pi}{v^2} \int_0^\infty F_2(i,j) dr_i dr_j \quad (2,21)$$

donde $(1/v^2) F_2(i,j) dr_i dr_j$ es la probabilidad que las moléculas i y j esten en las posiciones especificadas por las coordenadas r_i y r_j en el intervalo de esas coordenadas dr_i y dr_j respectivamente. La inversión de la teoría de Kirkwood-Buff permite relacionar G_{11} con datos experimentales. En el caso de fluidos incompresibles, G_{11} viene dada por

$$G_{11}/\bar{v}_1 = -\phi_2 \left(\frac{\partial(a_1/\phi_1)}{\partial a_1} \right) - 1 \quad (2,22)$$

donde \bar{v}_1 es el volumen parcial molar del disolvente, y el resto de los símbolos ya han sido definidos. Si tomáramos en cuenta la compresibilidad de los fluidos, esto añadiría un término adicional en la parte derecha de la ec.(2,22), pero resulta ser despreciable, en concreto si uno considera que G_{11} es afectada por un error relativamente grande asociado con $[\partial(a_1/\phi_1)/\partial a_1]$ ^{34,35}.

A nivel molecular, $\phi_1 G_{11}/\bar{v}_1$ representa el número medio de moléculas de disolvente en exceso sobre el número que corresponde a una distribución al azar de moléculas. Como se ha puesto de manifiesto,³⁷ $\phi_1 G_{11}/\bar{v}_1$ no permite una discusión cuantitativa detallada de la composición local debido a la diferencia de tamaños entre las moléculas de los componentes 1 y 2; sin embargo, sí es útil para discutir variaciones de dicha variable con la composición de la mezcla. Así, aumentos de

$\phi_1 G_{11}/\bar{v}_1$ corresponden a aumentos en la tendencia del disolvente hacia la homocoordinación, es decir, a la formación de agregados, mientras que las disminuciones indican lo contrario. Es interesante hacer constar que en el caso de mezclas al azar $\phi_1 G_{11}/\bar{v}_1 = -\phi_1$, donde $a_1/\phi_1 = \text{cte.}$; mientras que para el modelo de Flory-Huggins con $\chi = 0$, $\phi_1 G_{11}/\bar{v}_1 = 0$.

En los términos de la eq.(2,20) se puede deducir

$$\phi_1 G_{11}/\bar{v}_1 = \frac{\phi_2 \Delta - \phi_1 / r_2}{\phi_1 / r_2 + \phi_2 - \phi_2 \Delta} \quad (2,23)$$

donde $\Delta = 2\chi_0 + (3\chi_1 - 2\chi_0)\phi_2 + (4\chi_2 - 3\chi_1)\phi_2^2 - 4\chi_2\phi_2^3$.

La Figura 2.11 muestra el factor de Zimm para los sistemas Acetona + P4HS y + PVA. a 298.15 C. Debido al gran error que el cálculo de G_{11} trae consigo, no se puede estudiar su dependencia con la temperatura.

Como se observa en la Figura, $\phi_1 G_{11}/\bar{v}_1$ aumenta con ϕ_1 hasta que $\phi_1 \cong 0.85$ y entonces disminuye. Saeki y col^{40,41}. encontraron un comportamiento similar para algunas disoluciones de poli(isopreno). En el límite las curvas tienden al valor -1, lo que es lógico porque, como ya se ha comentado antes, es razonable pensar que cuando la disolución sea infinitamente diluida las moléculas de acetona se comportarán como si estuvieran en disolvente puro, y por lo tanto la composición local será de azar.

Es posible dar una explicación cualitativa a dicho comportamiento. Cuando ϕ_1 es baja, las moléculas de acetona que se van añadiendo se utilizan fundamentalmente en formar enlaces de hidrógeno con el P4HS. Ahora bien, llega un momento en que prácticamente todos los OH del polímero han sido utilizados por moléculas de Acetona, a partir de ahí las nuevas moléculas de disolvente sólo van a tener interacciones con el resto de la cadena polimérica o con otras moléculas de acetona. El resto de la cadena polimérica es esencialmente igual a la del PS, y es sabido que la acetona no es un buen disolvente de PS,⁴² es decir, las interacciones de acetona con la

cadena son desfavorables, lo que hace que las moléculas de disolvente tiendan a asociarse formando enjambres (homocoordinación). Cuando $\phi_1 \rightarrow 1$ la mayor parte de las moléculas de Acetona no intervienen en interacciones con el polímero, y por lo tanto la composición local tiende a la global, es decir, la disolución tiende a ser al azar.

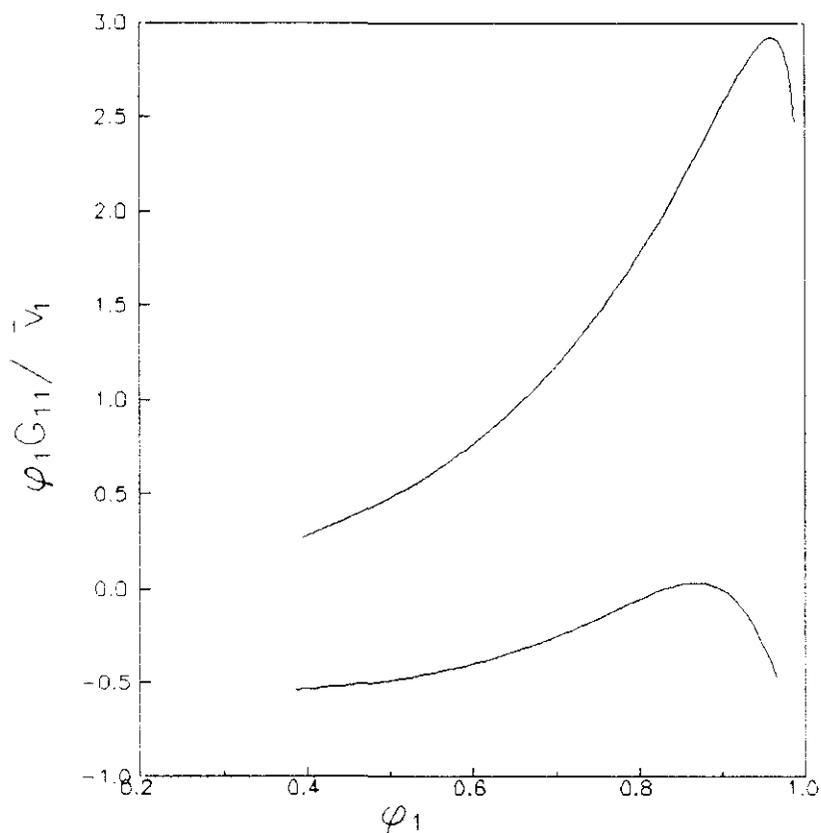


Figura 2.11. Factor de Zimm $\phi_1 G_{11} / \bar{M}_1$, para los sistemas PVAc+acetona (curva superior) y P4HS+acetona (curva inferior) a 298.15 K en función de la fracción en volumen de acetona, ϕ_1 .

Con esta información se puede afirmar que para estos sistemas la distribución de las moléculas es claramente no aleatoria, hecho que se debe tener en cuenta con cualquier teoría que se aplique.

2.4. TRATAMIENTO TEORICO

2.4.1. Introducción

La descripción teórica de las disoluciones poliméricas no tiene interés únicamente académico, sino que es importante en aplicaciones prácticas como la polimerización, incorporación de plastificantes, etc. Además los fenómenos de difusión en polímeros dependen directamente de la no idealidad de las mezclas, ya que la fuerza conductora es el gradiente de potencial químico y no el de concentraciones. Por lo tanto un modelado adecuado de procesos en que intervengan disoluciones de polímeros va a depender en gran medida de nuestra capacidad para predecir la actividad de los componentes de la disolución. En el presente capítulo se estudiará la capacidad de varios modelos recientemente presentado para predecir la actividad del disolvente en las mezclas estudiadas experimentalmente en las secciones precedentes.

2.4.2. Modelos de red rígida

Hay constancia de que los modelos de Red Rígida han sido capaces de correlacionar propiedades termodinámicas de mezclas con interacciones de Enlace de Hidrógeno^{43,44}. Además la consideración de los sistemas polímero + disolvente 1 + disolvente 2 como distribuciones no aleatorias, incluso en una primera aproximación cuasiquímica ha mejorado su descripción.³²

Uno de los modelos mas clásicos en el estudio de las propiedades termodinámicas de disoluciones de polímeros es el desarrollado por Flory-Huggins (FH)³. En este modelo hay dos fuentes fundamentales de no-idealidad: las contribuciones que provienen de diferencias de forma y tamaño, que se denominan

entrópicas, y las que provienen de diferencias en la energía de interacción, llamadas entálpicas. El modelo FH conduce a la siguiente expresión para la actividad del disolvente en una disolución binaria

$$\ln a_1 = \ln a_1^c + \ln \gamma_1^G \quad (2,24)$$

donde

$$\ln a_1^c = \ln \phi_1 + (1 - 1/r_2)\phi_2 \quad (2,25)$$

y

$$\ln \gamma_1^G = \chi\phi_2^2 \quad (2,26)$$

donde ϕ_i es la fracción en volumen de componente i , y χ el potencial químico residual reducido, es un parámetro que caracteriza la mezcla binaria. Si bien en el contexto teórico χ debería ser independiente de ϕ , en la práctica $\chi = \chi(\phi, T)$, un hecho que encuentra explicación cualitativa en las teorías de volumen libre.⁴⁵ χ tiene carácter de una energía libre, y por tanto tiene contribuciones entálpicas y entrópicas. Aunque en principio las teorías de volumen libre son más potentes que las de red rígida, son estrictamente válidas para sistemas en los que las interacciones son de simetría esférica, algo muy alejado de la naturaleza química de las moléculas que estamos estudiando en este trabajo. Con frecuencia, el estudio de sistemas en los que existen fuertes interacciones específicas, como enlaces de hidrógeno, han sido tratados de forma relativamente satisfactoria con modelos sin volumen libre.^{44,46} En el capítulo anterior hemos visto que en las disoluciones de P4HS y de PVA existe una composición local que difiere de la global. Esto es razonable, y un hecho cotidiano en el estudio de sistemas polímero+disolvente binario.³¹ Pouchly³² ha puesto de manifiesto que utilizando un modelo de red rígida, y describiendo la composición local por medio de un modelo basado en la hipótesis cuasi-química⁴⁷ es posible obtener una descripción de la absorción preferencial más adecuada que cuando se

utilizan modelos de volumen libre sin composición local, lo que refuerza la idea de que las contribuciones de volumen libre juegan un papel de importancia menor frente al de las interacciones específicas. Es por esto que en la presente sección vamos a estudiar la capacidad de un modelo de red con un término atractivo que incluye el concepto de composición local.

2.4.2.1. Aproximación de tamaño variable

La idea básica en esta aproximación es la modificación del término combinatorial, ec.(2,25), de forma que ϕ_1 se sustituye por una fracción de tamaño R_1 definida como

$$R_1 = \frac{w_1}{w_1 + (\epsilon\gamma_1^{G^\infty}/\Omega_1^\infty)(1 - w_1)} \quad (2,27)$$

donde w_1 es la fracción en peso del componente i , $\gamma_1^{G^\infty}$ es la contribución entálpica al coeficiente de actividad a dilución infinita que, como veremos se calculará a través del modelo teórico elegido para la contribución entálpica del potencial químico, y Ω_1^∞ es el coeficiente de actividad, referido a fracciones en peso, a dilución infinita, y será considerado como un parámetro ajustable característico del sistema binario. Como puede observarse, además del cambio de $\phi_1 \rightarrow R_1$, hay una diferencia más profunda con respecto al modelo FH original. Como se ve en la ec.(2,27), $\gamma_1^{G^\infty}$ entra en la parte entrópica $\ln a_1^c$, y por lo tanto la separación entre contribuciones entálpica y entrópica deja de ser real.

2.4.2.2. Contribución Energética

En el modelo FH original la contribución energética viene dada por la ec.(2,26) y por lo tanto tendríamos, tras combinar las Ec.(2,24) a (2,27), un modelo con dos parámetros binarios. Además, como ya hemos mencionado, $\chi = \chi(\phi, T)$, de forma que la ec.(2,26) no parece muy satisfactoria. Por otro lado, sería deseable

reducir al máximo el número de parámetros binarios en el modelo, por lo que la posibilidad de calcular la contribución energética a través de un modelo de contribución de grupos nos ha parecido sumamente atractiva. En este tipo de modelos se supone que las interacciones tienen lugar entre distintos grupos funcionales, y que dependen sólo de la naturaleza química de dichos grupos pero no del ambiente molecular en que se encuentran, es decir, de que ese grupo funcional forme parte de una molécula u otra⁴⁸. Si bien esta suposición es necesariamente una aproximación drástica, con frecuencia los resultados a que conduce son lo suficientemente aceptables como para que sean los más frecuentemente utilizados en el diseño de procesos⁴⁸. Dos son los métodos más frecuentemente utilizados: ASOG,⁴⁹ , basado en el modelo de composición local de Wilson⁵⁰, y UNIFAC,⁵¹ basado en el modelo UNIQUAC de Abrams y Prausnitz.⁵² Puesto que en el caso de disoluciones no poliméricas las diferencias no son muy grandes, y el método ASOG es más simple, utilizaremos este último. De acuerdo con el método ASOG la contribución energética del coeficiente de actividad viene dada por

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^*) \quad (2,28)$$

con

$$\ln \Gamma_k = -(\ln \sum_l X_l A_{kl}) + 1 - \sum_l \frac{X_l A_{lk}}{\sum_m X_m A_{lm}} \quad (2,29)$$

$$\ln \Gamma_k^* = \ln \Gamma_k \quad (x_l = 1) \quad (2,30)$$

$$X_k = \frac{\sum_i x_i v_{ki}}{\sum_j \sum_l x_j v_{lj}} \quad (2,31)$$

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_1^G (x_1=1) \quad (2,32)$$

En las ecuaciones anteriores x_i es la fracción molar de componente i , v_{ki} el de grupos funcionales de tipo k en el componente i , X_k es la fracción molar del grupo k , Γ_k es el coeficiente de actividad de grupo para el grupo k . Los índices i, j se refieren a componentes de la mezcla, mientras que los k, l y m representan grupos funcionales. A_{kl} ($\neq A_{lk}$) son los parámetros que caracterizan las interacciones entre los grupos k y l . Puesto que los A_{kl} dependen de T , las tablas suelen recoger parámetros a_{kl} y b_{kl} tales que

$$A_{kl} = \exp (a_{kl} + b_{kl}/T) \quad (2,33)$$

2.4.2.3. Resultados

Los valores a_{kl} y b_{kl} para numerosos grupos funcionales han sido determinados a partir de datos termodinámicos, fundamentalmente de equilibrio líquido vapor en mezclas de disolventes. Una vez conocidos los parámetros a_{kl} y b_{kl} , el cálculo de la actividad del disolvente a puede realizarse una vez que se conozca Ω_1^∞ . Los parámetros a_{kl} y b_{kl} se han tomado de la referencia ⁴⁹, y se incluyen en las Tablas 2.14 a 2.16. Hay que mencionar que dado que los parámetros correspondientes a la interacción entre un grupo cetona y un alcohol aromático no existen, hemos utilizado los correspondientes a la interacción cetona alcohol alifático.

Tabla 2.14. Número de grupos por unidad repetitiva del sistema P4HS+PVAc+acetona

	ν_{ki}					M_w
	CH ₃ ^a	CO	ArCH	ArOH	COO	
Acetona	2	1	0	0	0	58.081
P4HS	2	0	6	1	0	120.152
PVAc	2	0	0	0	1	86.05

^a CH₃, CH₂ y CH se consideran equivalentes, $\nu_{ki}' = \nu_{ki}$ (acetona), $\nu_{ki}' = \nu_{ki}M_w$ (polímero).

Tabla 2.15. Coeficientes a_{ki} de los grupos existentes en el sistema P4HS + PVAc + acetona^a.

	CH ₃	CO	ArCH	ArOH	COO
CH ₃	0.	2.6172	-0.7457	-6.5482	-15.2623
CO	-1.7588	0.	-0.4021	-0.3283	-2.5152
ArCH	0.7297	0.9273	0.	0.6483	-0.5812
ArOH	3.5403	-0.7262 ^b	-2.0123	0.	0.0583
COO	-83699.	-0.1212	-0.1541	-0.0296	0.

^a Referencia 49. ^bHa sido usado OH en vez de ArOH por falta de datos

Tabla 2.16. Coeficientes b_{kl} de los grupos existentes en el sistema P4HS + PVAc + acetona^a

	CH ₃	CO	ArCH	ArOH	COO
CH ₃	0.	-865.1	146.0	2719.5	515.0
CO	169.6	0.	-216.8	1.3 ^b	489.5
ArCH	-176.8	-185.8	0.	-252.0-25	-249.3
ArOH	-2282.8	2.9 ^b	-478.0	0.	-455.3
COO	162.6	180.	97.5	2.6 ^b	0.

^a Referencia 49. ^bHa sido usado OH en vez de ArOH por falta de datos

El parámetro Ω_1^∞ ha sido obtenido ajustando todos los datos de actividad del disolvente en cada sistema binario a la expresión dada por el modelo anteriormente descrito. Se ha utilizado un algoritmo de regresión no lineal basado en el método de Newton-Gauss. Los resultados obtenidos son los recogidos en la siguiente Tabla 2.17.

Tabla 2.17. Distintos valores del parámetro de ajuste Ω_1^∞ en función de la composición del sistema ternario.

%PVAc soluto aprox.	Parámetro Ω_1^∞	σ (p) /Torr
100	5.34± 0.03	0.81
80	6.2 ± 0.1	3.88
60	26.4 ± 0.4	14.0
40	149.6 ± 1	27.7

Y en el caso del 20% o del P4HS + acetona no es posible el ajuste. La figura 2.12 muestra los valores predichos por el modelo ASOG modificado junto con los resultados experimentales. Como puede observarse la concordancia no es cuantitativamente satisfactoria, si bien hay que tener en cuenta que aunque el modelo ASOG incluye la existencia de una distribución no al azar en la mezcla, probablemente la existencia de enlaces de hidrógeno quede fuera de las posibilidades del modelo. Queda abierta la posibilidad de utilizar algún modelo más sofisticado que combine la existencia de composición local y la de volumen libre.

2.4.3. Modelo de fluctuaciones de concentración.

Recientemente Mansoori y Hamad han desarrollado una nueva teoría para los coeficientes de actividad en mezclas multicomponentes⁵³ utilizando la Teoría de la disolución de Kirkwood-Buff de la Mecánica Estadística.³³ Se basa en nuevas formulaciones exactas de las relaciones entre las integrales de la función de correlación directa de la mezcla y las ecuaciones de cierre para las integrales de la función de correlación directa cruzadas. En la Sección 2.3.5. ya hemos utilizado esta

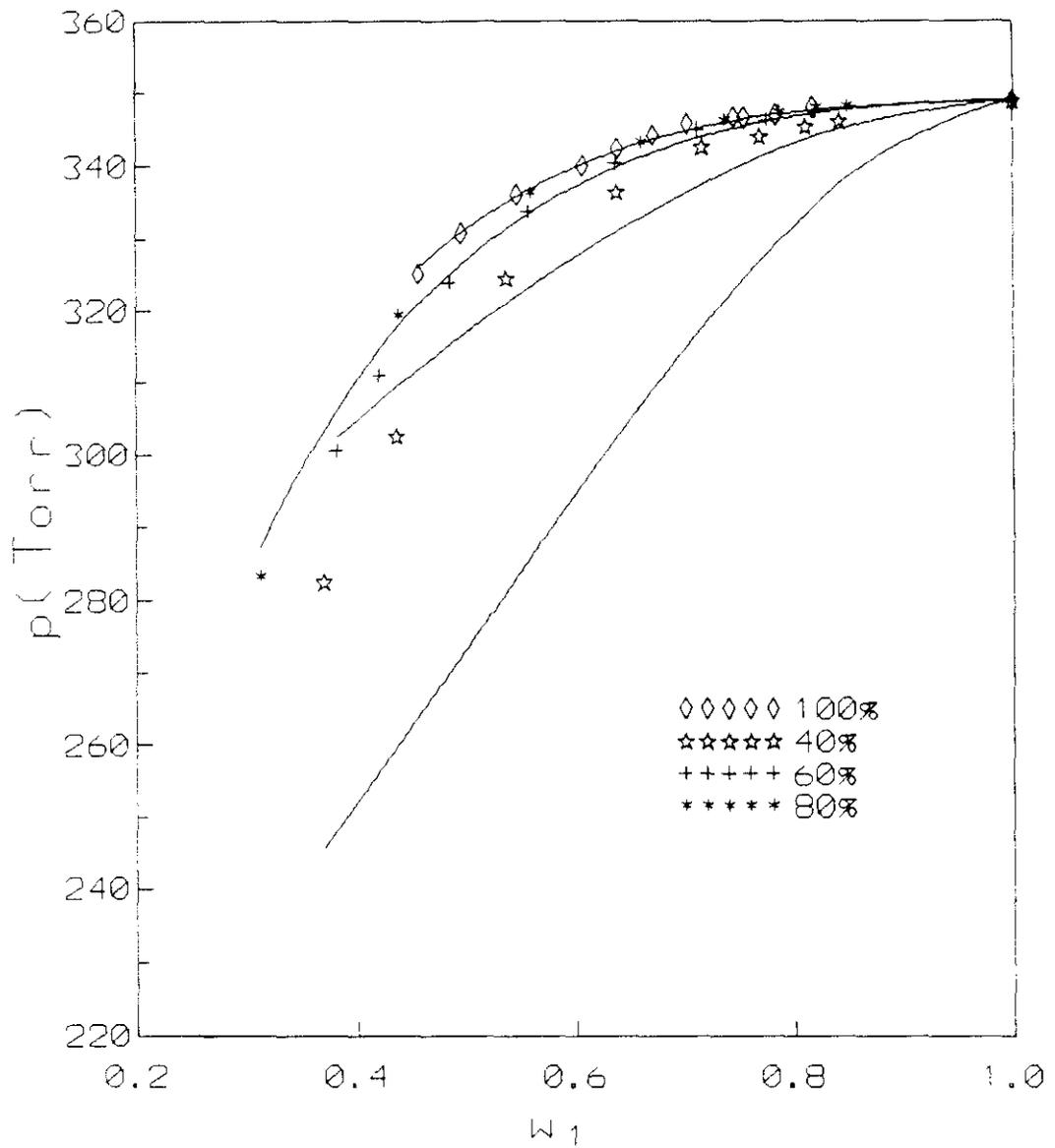


Figura 2.12. Presión de vapor para el sistema Acetona(1) + P4HS(2) + PVAc(3) a 308.15 K según el modelo de contribución de grupos ASOG. Se indican los porcentajes PVAc/P4HS de las mezclas. Los símbolos representan los valores experimentales. El ajuste diverge al aumentar la proporción de P4HS.

teoría en su forma exacta; sin embargo, para obtener G_{ij} en una mezcla era necesario disponer de datos experimentales para esa mezcla, sin que fuera posible predecir valores a distintas composiciones. Mansoori y Hamad han proporcionado una correlación que permite calcular G_{ij} en función de la composición una vez que se determinan dos parámetros para cada sistema binario.

Según la Teoría de Kirkwood-Buff es posible relacionar el potencial químico, o directamente el coeficiente de actividad con la integral de fluctuación o función de agregamiento G_{ij} según:

$$\ln \gamma_i = \int_{x_i}^1 (1 - x_i) \rho \Delta G [1 + x_1 x_2 \Delta G]^{-1} dx_i \quad (2,34)$$

siendo

$$\Delta G = G_{11} + G_{22} - 2G_{12} \quad (2,35)$$

$$G_{ij} = \int_0^{\infty} [g_{ij}(r) - 1] 4\pi r^2 dr$$

x_i es la fracción molar del componente i , $g_{ij}(r)$ es la función de distribución radial del par de moléculas i y j . Como podemos observar no es necesaria información del potencial intermolecular, sin embargo la información de G_{ij} es limitada y solo se ha podido usar en sistemas complejos a dilución infinita.

Todo este tratamiento puede hacerse igualmente en función de las integrales de correlación directa C_{ij} , relacionadas en último término con $g_{ij}(r)$:

$$C_{ij} = \int_0^{\infty} c_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \quad (2,36)$$

$$c_{ij}(r_{12}) = [g_{ij}(r_{12}) - 1] - \sum_{k=1}^n x_k \rho \int_v c_{ik}(r_{13}) [g_{jk}(r_{23}) - 1] dr_3$$

en donde k se extiende a cada componente. La resolución del formalismo no es fácil analíticamente; los autores suponen que para líquidos a presiones bajas o moderadas el coeficiente de actividad no depende de la presión, y sugieren una relación adicional de cierre para las integrales de la función de correlación directa cruzadas (C_{ij} , $i \neq j$)^{54,55}

$$C_{ij} = \alpha_{ji} C_{ii} + \alpha_{ij} C_{jj} \quad ; i, j = 1 \dots n \text{ y } i \neq j \quad (2,37)$$

que ha resultado ser bastante satisfactoria en algunas mezclas binarias complejas con enlaces de hidrógeno.⁵⁴

Para los coeficientes de actividad de cada especie en una mezcla multicomponente han obtenido finalmente:

$$N \left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial N_k} \right) = 1 - C_{kk} + v_k^2 \left[kT \sum_i x_i \left(\frac{\partial v_i}{\partial p} \right) \right]^{-1} \quad (2,38)$$

donde γ_k y v_k son el coeficiente de actividad y el volumen molar de la especie k, N el número de moléculas, ρ la densidad, x_i la fracción molar de cada componente y C_{kk} la integral de la función de correlación directa.

Esta ec.(2,38) para mezclas binarias toma la forma de:

$$\ln \gamma_1 = - \int_0^{x_2} (\rho C_{12} - W - 1) dx_2/x_1 \quad (2,39)$$

siendo

$$W = -[kT(x_1 \kappa_{T1}/v_2 + x_2 \kappa_{T2}/v_1)]^{-1} \quad (2,40)$$

y donde se han deducido expresiones para C_{11} , C_{22} y C_{12} para mezclas binarias.⁵³ Finalmente se puede expresar el coeficiente de actividad según:

$$\ln \gamma_1 = -L_1 \tau \ln (x_1 + x_2 L_2 / L_1) + 1/2 \cdot (L_1 \tau - 1) \ln \left(\frac{a}{\alpha_{12}} x_2^2 + (1/\alpha_{12} - 2)x_2 + 1 \right) + 1/2 [\tau(2\alpha_{12}L_2 - L_1) + 1 - 2\alpha_{12}] / q \ln \left(\frac{1 + x_2/\Gamma}{1 + x_2/\Gamma^+} \right) \quad (2,41)$$

donde

$$L_1 = kT\kappa_{T1} / v_2, L_2 = kT\kappa_{T2} / v_1 \quad (2,42)$$

$$a = \alpha_{21} + \alpha_{12} - 1 \quad (2,43)$$

$$q = \sqrt{1 - 4\alpha_{21}\alpha_{12}} \quad (2,44)$$

$$r_{\pm} = \frac{1 - 2\alpha_{12} \pm q}{2a} \quad (2,45)$$

$$\tau = \frac{\alpha_{21}v_1/v_2 + \alpha_{12}v_2/v_1 - 1}{\alpha_{21}L_1^2 + \alpha_{12}L_2^2 - L_1L_2} \quad (2,46)$$

Se realizó el ajuste de la presión para los dos sistemas binarios. Para ello se utilizaron los valores de $2.2 \cdot 10^{-10}$, $14 \cdot 10^{-10}$ y $4.9 \cdot 10^{-10}$ m²/N de κ_T para el P4HS, acetona y PVAc respectivamente.⁴²

Se han obtenido los parámetros α_{12} y α_{21} que proporcionan el mejor ajuste de cada isoterma de presión de vapor, mostrándose los resultados en la Tabla 2.18. Los valores de σ indican que el modelo describe aceptablemente el sistema con PVAc, mientras que en el caso del P4HS introduce errores sistemáticos importantes, como puede verse claramente en la Figura 2.13.

Asimismo se ha llevado a cabo un ajuste de todas las isotermas con un único juego de parámetros, obteniéndose los resultados que se recogen también en la Tabla 2.18 y Figura 2.13. Como puede observarse, la capacidad de predicción del modelo disminuye enormemente.

Realizando un ajuste de datos de presión a una misma temperatura es posible predecir bien el sistema PVAc + acetona, pero las diferencias son importantes cuando es el sistema P4HS + acetona el estudiado a la vista de la Figura 2.13. No se presenta un desarrollo para mezclas ternarias ya que, como veremos más adelante, el modelo de Mansoori y col. no presenta claras mejoras respecto a la Teoría de Sánchez y Lacombe que veremos más adelante.

Tabla 2.18. Valores obtenidos de los parámetros α_{12} y α_{21} del ajuste de la presión de vapor de los sistemas binarios mediante el modelo de Mansoori

	P4HS + Acetona			PVAc + Acetona		
	α_{21}	α_{12}	σ / Torr	α_{21}	α_{12}	σ / Torr
298.15	1.18	0.051	2.0	92.41	$8.7 \cdot 10^{-4}$	0.6
308.15	1.28	0.051	3.8	131.5	$8.5 \cdot 10^{-4}$	0.5
318.15	1.10	0.052	5.4	113.7	$8.8 \cdot 10^{-4}$	1.0
Todas T	2.06	0.049	7.1	103.9	$8.8 \cdot 10^{-4}$	5.5

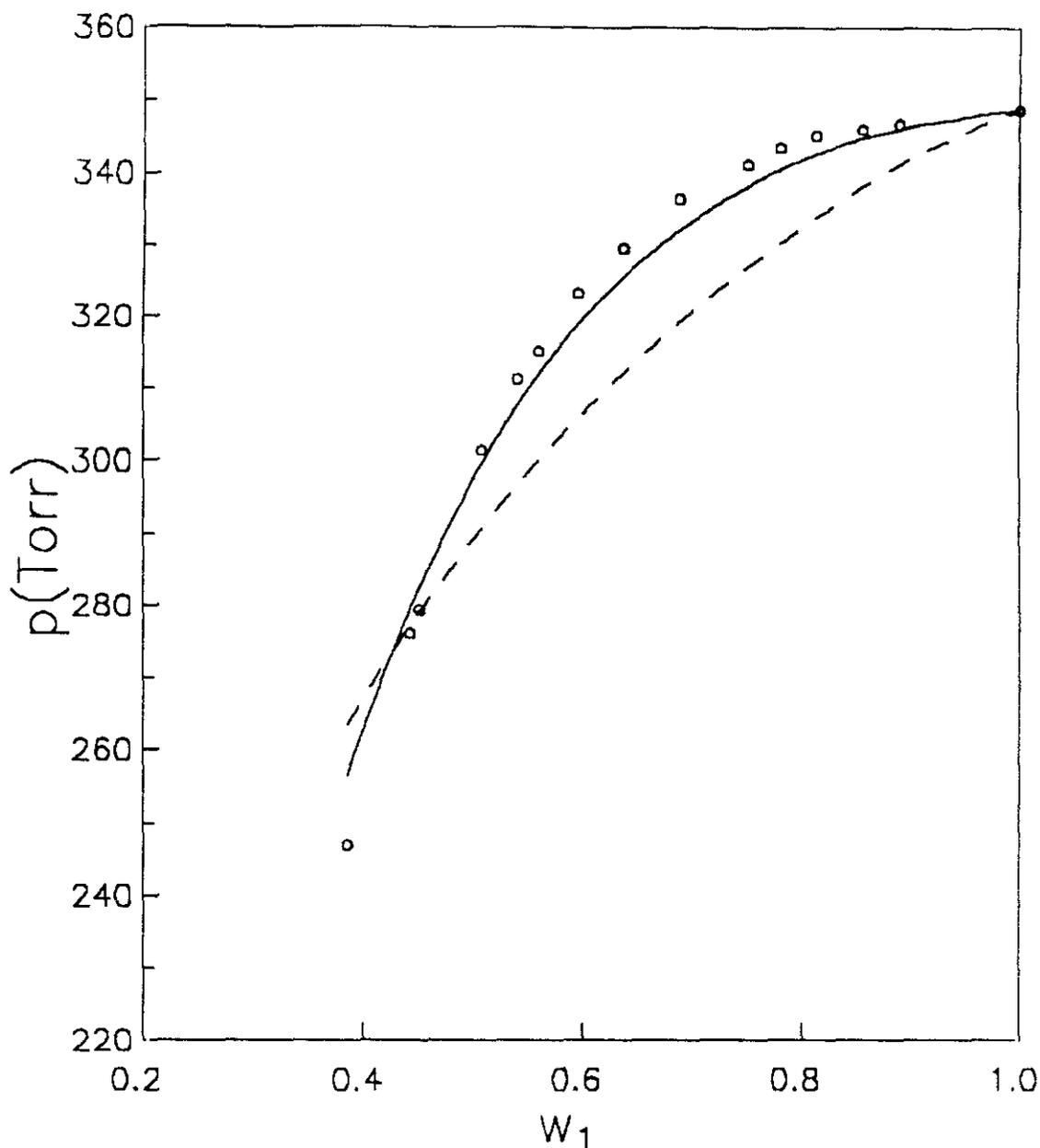


Figura 2.13. Presión de vapor para el sistema Acetona (1) + P4HS(2) según el modelo de Mansoori y Hamad a 308.15 K. Los círculos representan los resultados experimentales. La línea continua son los valores calculados utilizando los parámetros obtenidos a 308.15 K. La línea a trazos corresponde a los cálculos utilizando los parámetros obtenidos ajustando los datos de todas las isothermas.

2.4.4. Teoría de Sánchez y Lacombe del fluido reticular (L.F.).

En su origen es desarrollada en base a un modelo de red con huecos, exactamente como un modelo Ising resuelto en la aproximación de campo medio que se aplicó a fluidos puros²⁹ y en disolución⁵⁶. Posteriormente se aplicó a disoluciones

poliméricas.⁵⁷ Diversas extensiones del modelo también fueron propuestas por Costas y col.^{58,59} y Panayiotou.⁶⁰ Esencialmente el líquido se considera un sólido desordenado de N celdas iguales de volumen v_0 , que conforman una red. Se supone también que las celdas ocupan por completo el volumen del fluido y el efecto de volumen libre se introduce suponiendo la existencia de huecos en la red.

Sin embargo el resultado es independiente de cualquier red artificial y se puede prescindir del razonamiento histórico⁶¹.

2.4.4.1. Energía libre de una mezcla compresible.

Como es bien sabido, la Teoría Clásica de Flory-Huggins es incapaz de predecir el fenómeno de la temperatura consoluta inferior (LCST), y para ella una mezcla binaria es completamente miscible a temperaturas superiores a la consoluta superior. Esto es debido principalmente a suponer que la mezcla es incompresible.

En estado puro el espacio configuracional accesible al centro de masas de una partícula i es V_i , y la entropía asociada a sus grados de libertad traslacionales es $k \ln V_i$. En una mezcla se dispone de un espacio mayor V , y el aumento de entropía asociado es $k \ln(V/V_i)$, es decir $-k \ln \phi_i$. Cuando sumamos este resultado sobre todas las moléculas obtenemos la entropía de mezcla de Flory-Huggins

$$\Delta S / k = \sum_i n_i \ln \phi_i \quad (2,47)$$

Supongamos una mezcla incompresible de m componentes que se mezcla con n_0 "moléculas" de un nuevo componente que llamaremos 0 y que va a representar el volumen libre. La entropía de mezcla es ahora:

$$\Delta S / k = -n_0 \ln (V_0 / V) - \sum_i n_i \ln (V_i / V) \quad (2,48)$$

En su origen n_0 representaba el número de puntos vacantes en la red, mientras que ahora es el número de huecos y V_0 / V la fracción de volumen libre.

Definamos nuevas variables:

Volumen característico del componente i:

$$V_i \equiv n_i v_i^* \equiv n_i M_i / \rho_i^* \quad (2,49)$$

Volumen característico total:

$$V^* \equiv \sum_i V_i^* \quad (2,50)$$

Volumen reducido:

$$\tilde{v} \equiv V / V^* \geq 1 \quad (2,51)$$

Densidad reducida:

$$\tilde{\rho} \equiv 1 / \tilde{v} \leq 1 \quad (2,52)$$

donde M_i es el peso molecular del componente i. El volumen característico molecular v_i^* y su densidad correspondiente, ρ_i^* se pueden identificar como con el volumen y la densidad del líquido desordenado (vítreo) a la temperatura 0 K. Las variables con asterisco serán características y las que poseen tilde son reducidas sin dimensiones. En general si no hay subíndices nos estamos refiriendo a la mezcla dependiendo la variable de la composición.

De esta forma es posible expresar para una mezcla compresible:

$$\phi_i \equiv \frac{V_i^*}{V^*} = \frac{n_i M_i / \rho_i^*}{\sum n_i M_i / \rho_i^*} = \frac{w_i / \rho_i^*}{\sum w_i / \rho_i^*} \quad (2,53)$$

y ϕ_i representa la fracción en volumen del componente i a 0 K o en estado incompresible y w_i la fracción en peso.

La ec.(2,48) puede ser escrita como:

$$\frac{\Delta S}{kV^*} = -\tilde{v} \left(\frac{(1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho})}{v_0} + \frac{\tilde{\rho} \ln \tilde{\rho}}{v^*} \right) + \sum_i \frac{\phi_i \ln \phi_i}{v_i^*} + h(\tilde{v}_i) \quad (2,54)$$

donde $h(\tilde{v}_i)$ es función de los volúmenes reducidos de los componentes puros y

$$\frac{1}{v^*} = \sum \frac{\phi_i}{v_i^*} \quad (2,55)$$

El término dependiente del volumen contribuye positivamente a la entropía cuando la mezcla se expande desde V^* a V . Sin embargo aparece un parámetro sin significado físico, el volumen de un hueco v_0 que generalmente depende de la composición (en la aproximación de red esto es el volumen de una celda).

Por transformaciones similares es posible obtener otras propiedades termodinámicas como la densidad de energía libre:

$$g \equiv (E + pV - TS)/V^* = -\bar{\rho}p^* + p\tilde{v} + \frac{kT\tilde{v}}{v_0} \left(\frac{(1 - \bar{\rho}) \ln(1 - \bar{\rho})}{v_0} + \frac{\bar{\rho} \ln \bar{\rho}}{v^*} \right) + kT \sum_i \frac{\phi_i \ln \phi_i}{v_i^*} \quad (2,56)$$

2.4.4.2. Ecuación de Estado del Fluido Reticular (LF).

En el equilibrio la condición de equilibrio es $\partial g / \partial \tilde{v} = 0$ y permite obtener:

$$\bar{\rho}^2 + \bar{p} + \tilde{T} [\ln(1 - \bar{\rho}) + (1 - 1/r)\bar{\rho}] = 0 \quad (2,57)$$

donde $\bar{p} = p/p^*$, presión reducida; $\tilde{T} = kT/p^* v_0 = T/T^*$, temperatura reducida; y $r = v^*/v_0$ la razón de volúmen. Esta ecuación es conocida como de la red de fluido, (teoría LF) y es aplicable tanto a la mezcla como a los fluidos puros. En general se obtienen tres valores de $\bar{\rho}$ para valores fijos de temperatura y presión reducidas. Los dos valores extremos se corresponden con mínimos de la energía libre, mientras que el intermedio corresponde a un máximo. El valor de mayor densidad corresponde a la fase líquida y el de menor densidad a la fase gas.

Para un polímero líquido, $r \rightarrow \infty$ y la ecuación de estado se reduce a una ecuación simple de estados correspondientes:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{p} + \tilde{T} [\ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho}] = 0 \quad (2,58)$$

Un componente puro se caracteriza por tanto por tres parámetros: T^* , p^* y v^* (o ρ^*). El parámetro de tamaño r está relacionado según:

$$r \equiv p^*v^*/kT^* \equiv v^*/v_0 \quad (2,59)$$

p^* y v^* son parámetros que se pueden determinar directamente a partir de las densidades de energía cohesivas y las densidades másicas extrapoladas a 0 K; es decir tienen un significado físico. Por el contrario sólo el parámetro v_0 queda como algo sin significado tangible y que sólo se puede calcular a partir de los otros. T^* puede calcularse a partir de datos experimentales aunque debe verse más como un parámetro de ajuste (Si hubiéramos utilizado el modelo de red v_0 es el volumen de la celda)

2.4.4.3. Potenciales químicos.

Es posible obtener una expresión para el potencial químico del componente i en la mezcla por simples transformaciones termodinámicas:

$$\frac{\mu_i}{kT} = \ln \phi_i + (1 - v_i^*/v^*) + \tilde{\rho}v_i^* \left(\sum_{i < j} \phi_j \chi_{ij} - \sum_i \phi_i \chi_{ij} \right) + r_i \left(\frac{-\tilde{\rho} + \tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}_i} + \tilde{v} \left((1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{\tilde{\rho} \ln \tilde{\rho}}{r_i} \right) \right) \quad (2,60)$$

en donde $kT\chi_{ij}$ es el único parámetro ajustable en las mezclas de esta teoría y que no hay que confundir con el parámetro experimental al que renombraremos como χ_{μ}^{62} .

La relación es la siguiente en una mezcla binaria:

$$kT\chi_{\mu} = \tilde{\rho}v_1^* kT\chi + \frac{r_1 RT}{-\phi_2^2} \left[\frac{(\tilde{\rho}_1 - \tilde{\rho}) + \tilde{p}_1(\tilde{v} - \tilde{v}_1)}{\tilde{T}_1} + (\tilde{v} - 1) \ln(1 - \tilde{\rho}) - (\tilde{v}_1 - 1) \ln(1 - \tilde{\rho}_1) + \frac{1}{r_1} \ln(\tilde{\rho} / \tilde{\rho}_1) \right] \quad (2,61)$$

2.4.4.4. Aplicación a mezclas binarias

Para comprobar la teoría hemos ajustado la presión de vapor de cada sistema binario, que se puede deducir de la condición de equilibrio, a nuestros resultados experimentales.

La condición de equilibrio es la igualdad de potenciales químicos del componente que se encuentre tanto en la fase gaseosa como en la líquida teniendo en cuenta que en nuestro caso el polímero no aparece en la fase vapor.

$$\mu_1^o (\text{acetona vapor}) = \mu_1 (\text{acetona} + \text{polímero/os})$$

En la fase vapor podemos escribir la ec.(2,60) aplicada al caso de un compuesto puro:

$$\frac{\mu_1^o}{RT} = + r_1 \left(\frac{-\tilde{p}_1 + p\tilde{v}_1/p_1^*}{\tilde{T}_1} + (\tilde{v}_1 - 1) \ln(1 - \tilde{p}_1) + \frac{\ln \tilde{p}_1}{r_1} \right) \quad (2,62)$$

Mientras que en la fase líquida:

$$\frac{\mu_1}{RT} = \ln \phi_1 + (1 - v_1^*/v^*) + \frac{\tilde{p}v_1^*\phi_2^2}{RT} (RT\chi) + r_1 \left(\frac{-\tilde{p} + p\tilde{v}/p_1^*}{\tilde{T}_1} + (\tilde{v} - 1) \ln(1 - \tilde{p}) + \frac{\ln \tilde{p}}{r_1} \right) \quad (2,63)$$

La densidad reducida para cada fase se deduce de la ecuación de estado, ec.(2,79) La presión característica se puede calcular según:

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \phi_2 (RT\chi) \quad (2,64)$$

Los parámetros característicos de cada componente puro se obtienen partiendo de compresibilidades isotermales, expansividades y volúmenes molares a distintas temperaturas⁶³ o de datos de presión de vapor y se calculan los parámetros que mejor reproduzcan los datos mediante un ajuste no lineal. Para fluidos puros moleculares como la acetona se utilizan preferentemente datos de presión de vapor al ser

información bastante accesible, generalmente ρ^* se elige de tal forma que pueda reproducir la densidad del líquido a la temperatura de ebullición normal. En el caso de polímeros no se disponen de datos de presión de vapor y los parámetros se determinan ajustando la densidad experimental a $T > T_g$ a la ecuación de estado teórica. Esto lo veremos con más detalle en el Capítulo 3. Los parámetros utilizados se muestran en la Tabla 2.19.

En las Figura 2.14 se representan los resultados obtenidos con unos valores de $RT\chi = -21.7 \text{ J/cm}^3$ para el sistema P4HS + acetona y 12.3 J/cm^3 para el PVAc + acetona. Como puede observarse de nuevo obtenemos un ajuste excelente para el sistema sin interacciones de hidrógeno (desviación estándar del ajuste = 0.5 torr). No ocurre así con el P4HS + acetona ($\sigma = 5.3 \text{ torr}$). A todas las temperaturas se observa una diferencia apreciable al intentar predecir la curvatura de los resultados experimentales.

Evidentemente la restricción en $RT\chi$ intenta aproximar la interacción polímero disolvente a un valor medio. El ajuste del PVAc proporciona a su vez el parámetro de Flory-Huggins, que resulta ser de 0.40 sin variar apreciablemente con la composición o con la temperatura. Esto es lo que obtuvimos experimentalmente (ver Tablas 2.7 y 2.8). En el caso del P4HS también hemos calculado este valor resultando ser negativo pero muy pequeño -0.1 y comparado con la realidad no muestra una dependencia fuerte con la temperatura.

Comparando los resultados con los obtenidos con Mansoori se puede afirmar que los parámetros que allí se utilizan resultan ser dependientes de la temperatura si queremos tener ajustes comparables. La Figura 2.15 ilustra este último punto, se obtiene que la variación de los parámetros de la Teoría de Mansoori no es clara e incluso la variación propuesta por los autores no hace sino empeorar los ajustes isotermos. De esa forma se obtienen desviaciones que para el caso del P4HS + acetona, llegan a ser un poco menores (ver Tabla 2.18).

Tabla 2.19. Parámetros característicos de los compuestos puros del sistema.

	p^* (atm)	T^* (K)	ρ^* (g/cm ³)
P4HS ^a	4547	768.4	1.244
PVAc ^b	5023	590.	1.283
Acetona ^c	5261.4	482.4	0.916

^a Valores obtenidos de experimento de pVT (ver capítulo 3)

^b Optimizados a nuestro conjunto de datos de presión de vapor a partir de ref.29

^c Referencia 29

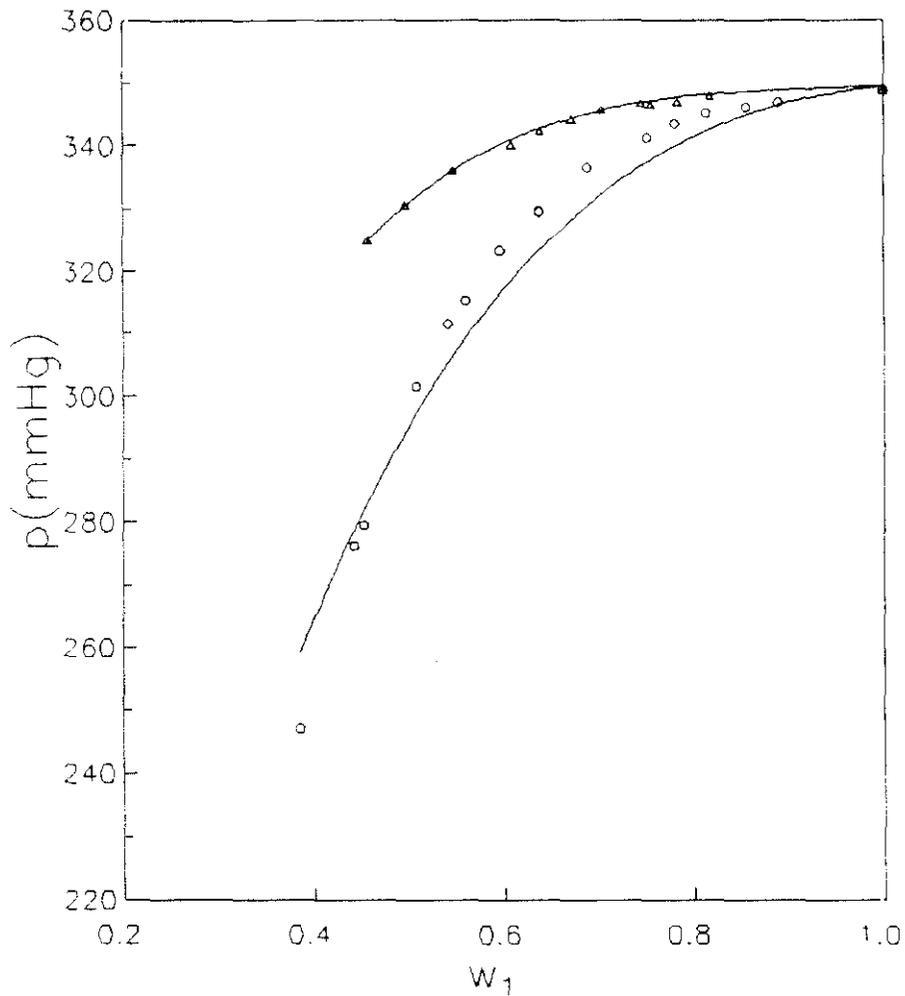


Figura 2.14. Resultados obtenidos con el modelo de Sánchez para los sistemas binarios Acetona(1) + PVAc(2) -curva superior- y Acetona(1) + P4HS(2) -curva inferior- a 308.15 K. Los símbolos representan los resultados experimentales

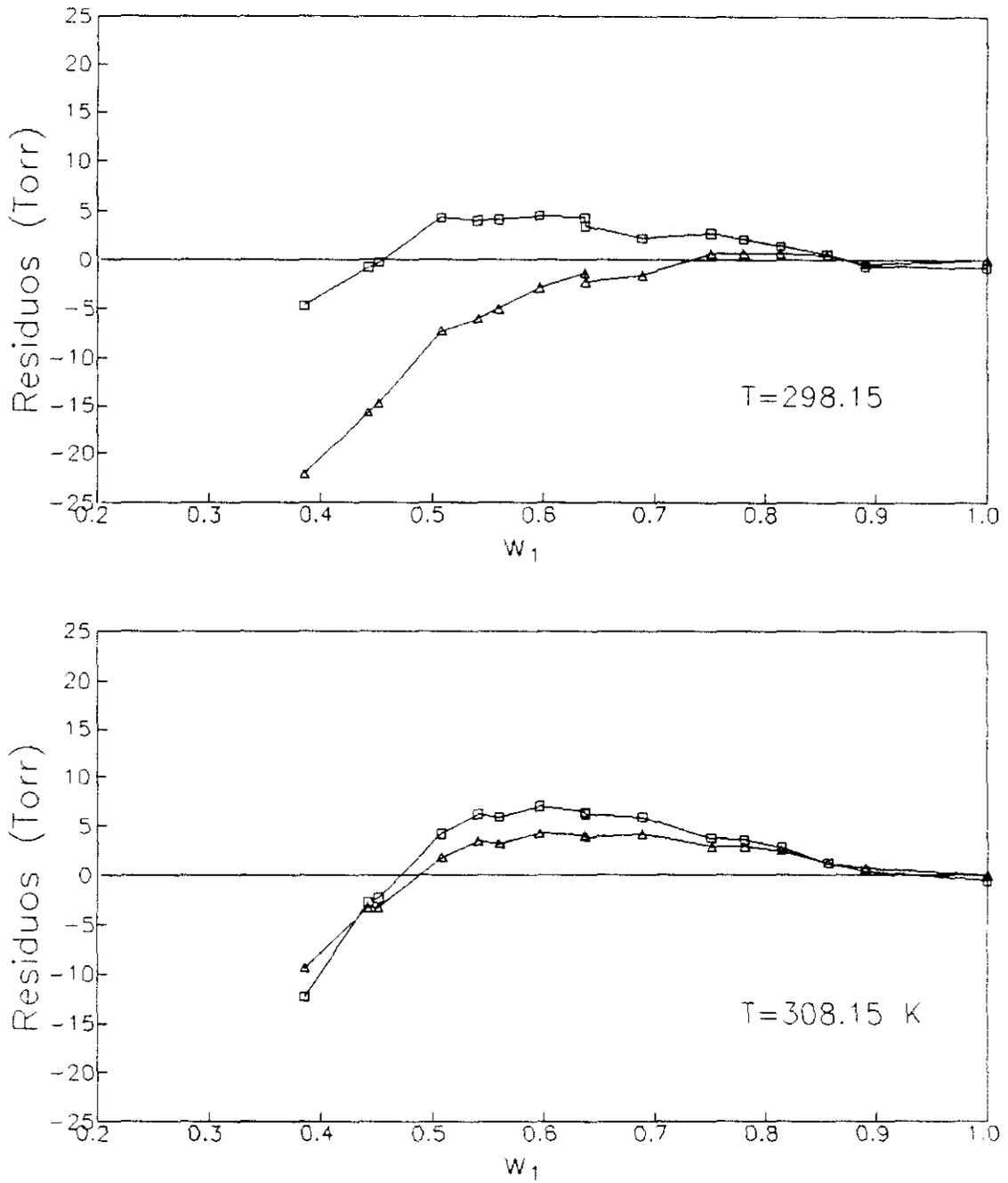


Figura 2.15. Comparación de los residuos del ajuste de la presión de vapor del sistema binario Acetona(1) + P4HS(2) a dos temperaturas y según las teorías de Mansoori y Hamad (triángulos) y de Sánchez y Lacombe (cuadrados) en función de la fracción en peso de acetona, w_1 .

2.4.4.5. Aplicación a la mezcla ternaria.

La extensión a un sistema ternario es sencilla a partir de la ec.(2,60) introduciendo un tercer parámetro: $RT\chi_{23}$. Sin más que hacer las siguientes transformaciones a las ec.(2,63) y (2,64).

$$\phi_2^2 RT\chi \rightarrow (1 - \phi_1)(\phi_2 RT\chi_{12} + \phi_3 RT\chi_{13}) - \phi_2\phi_3 RT\chi_{23} \quad (2,65)$$

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* + \phi_3 p_3^* - \phi_1\phi_2 RT\chi_{12} - \phi_1\phi_3 RT\chi_{13} + \phi_2\phi_3 RT\chi_{23} \quad (2,66)$$

Esta vez los resultados se presentan en las Figuras 2.16 y 2.17 utilizando un valor de $RT\chi_{23} = -24.9 \text{ J/cm}^3$ la desviación estándar del ajuste fue 2.7 mmHg. Se mantuvieron los parámetros de interacción binarios obtenidos anteriormente. Puede observarse como empeoran las predicciones progresivamente cuando la proporción de P4HS en la mezcla aumenta.

2.4.5. Aproximación al enlace de hidrógeno.

Al llegar a este punto es necesario recalcar que el estudio de las interacciones específicas y en concreto el **enlace de hidrógeno**, constituye actualmente un foco de atención actualmente en la comunidad científica (ver por ejemplo la discusión reciente de Economou y Donohue⁶⁴). Las mayores discrepancias entre los modelos estudiados y los resultados experimentales se dan en el caso en que las interacciones dejan de ser de tipo van der Waals exclusivamente: es decir cuando entran en juego las interacciones específicas de lo cual nuestro sistema de estudio es un ejemplo claro.

Se han extendido dos aproximaciones a su naturaleza: la de contribuciones de grupos^{43,65} y la físico-química o de *asociados*.^{44,66} La última implica la existencia de complejos asociados y, debido a la gran diversidad de energías de los Enlaces de Hidrógeno, la existencia como entidades moleculares independientes aun se

discute^{62,67}. La primera o aproximación cuasiqímica no distingue los Enlaces de Hidrógeno de los físicos o de van der Waals. Se considera que influyen impartiendo un grado de no aleatoriedad en la estructura del líquido y ha supuesto un éxito limitado.

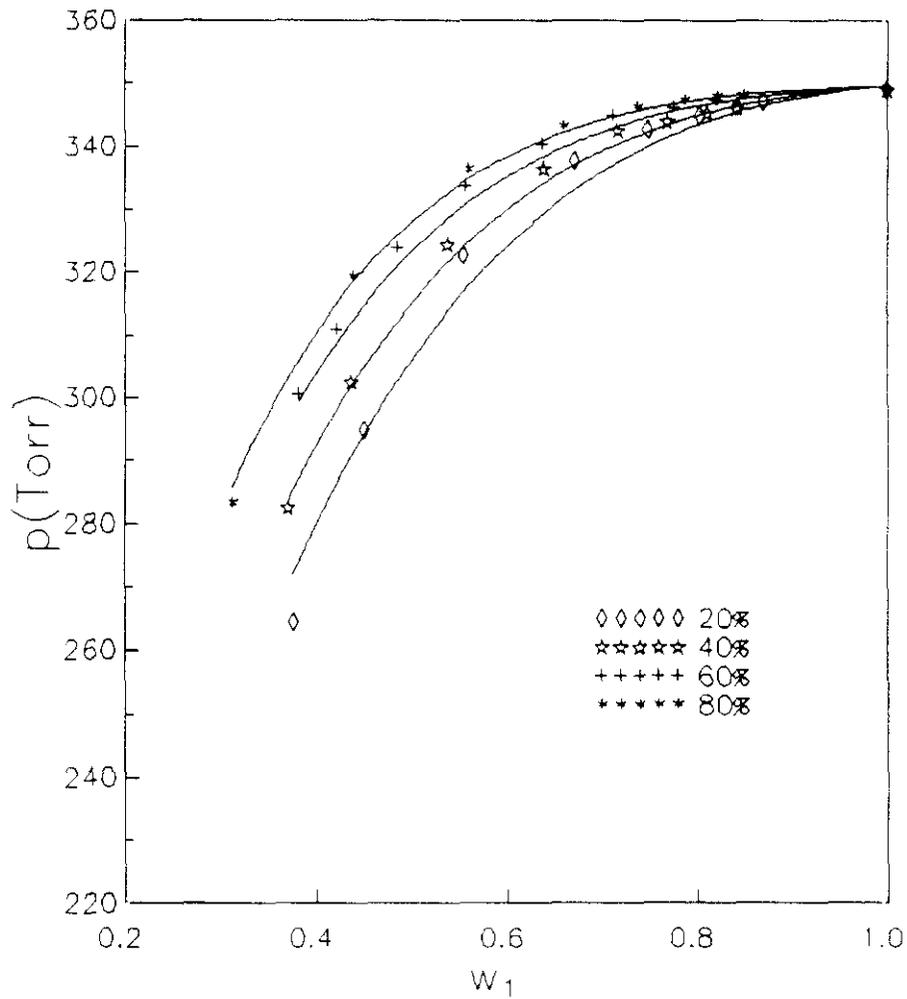


Figura 2.16. Presión de vapor calculada para el sistema Acetona(1) + P4HS(2) + PVAc(3) a 308.15 K según el modelo de Sánchez y Lacombe. Cada curva representa una proporción diferente de PVAc/P4HS. Los símbolos representan los resultados experimentales.

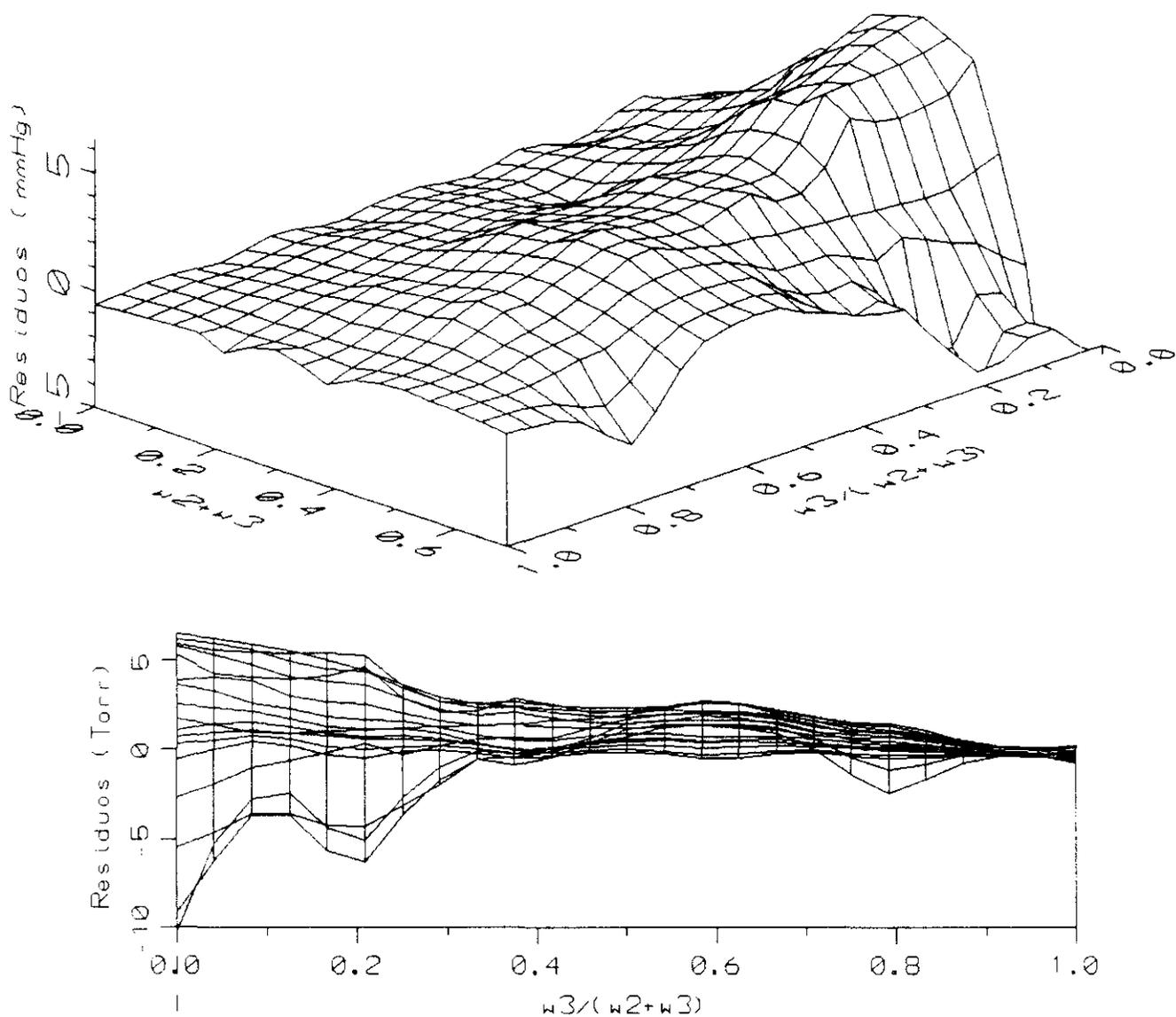


Figura 2.17. Representación tridimensional (parte superior) de los residuos (Torr) del ajuste de la presión de vapor del sistema ternario acetona(1)+P4HS(2)+PVAc(3) mediante la Teoría de Sánchez y Lacombe, en función de la fracción total de polímero/s: $w_2 + w_3$, y de la proporción relativa entre ellos: $w_3 / (w_2 + w_3)$. La temperatura escogida ha sido de 308.15 K. En la parte inferior se representa una vista lateral de la superficie

La aproximación de existencia de asociados ha sido usada frecuentemente . Entre los modelos más importantes podemos incluir al de Mecke-Kempter⁶⁸ y el de Kretschmer-Wiebe.⁶⁹ Este tipo de modelos ha tenido un impulso en los últimos años^{70,71,72} y se ha llegado a extender al caso de disoluciones de polímeros, donde el polímero puede asociarse con un disolvente que a su vez puede asociarse consigo mismo⁷³. Sin embargo la extensión de estos modelos a sistemas que formen asociados de tipo red (no en línea) supone un problema combinatorial que no se ha podido abordar aún de forma adecuada.

Otra aproximación química ha surgido de estudios termodinámicos del agua y de disoluciones acuosas. Levine y Perram⁷⁴ señalan que el enfoque debe ser en la correcta cuantificación del número de Enlaces de Hidrógeno posibles y no en la distribución de asociados. Luck⁷⁵ también considera como único equilibrio la formación y ruptura de Enlaces de Hidrógenos y no la formación de los posibles asociados. Recientemente Veytsman⁷⁶ ha estudiado sistemas de moléculas con un tipo de grupos donadores de protones y un tipo de grupos aceptores, proponiendo finalmente un expresión combinatorial aproximada del número de maneras de formar Enlaces de Hidrógeno que no implican la existencia de asociados.

Es bien sabido que la compresibilidad o los efectos de las ecuaciones de estado pueden dar lugar a la temperatura consoluta crítica inferior (LCST) en soluciones de polímeros no polares. Tradicionalmente el comportamiento LCST ha sido asociado con el Enlace de Hidrógeno u otras interacciones fuertes.

Panayiotou y Sánchez⁷⁷ han presentado muy recientemente una teoría de Ecuación de Estado para sistemas con enlaces de hidrógeno que resulta ser válida para sistemas asociados linealmente así como para redes formadas por la existencia de este tipo de enlace.

La premisa básica de esta teoría es la división de las interacciones intermoleculares en *físicas* (de van der Waals) y *químicas* (o enlaces de hidrógeno). Las interacciones físicas se tratan con el modelo del fluido reticular (modelo LF) de

Sánchez y Lacombe que ya hemos descrito anteriormente. El Enlace de Hidrógeno se inspira en el trabajo de Levine y Perram⁶⁷ y se ha extendido la expresión combinatorial de Veytsman⁶⁹ para sistemas de moléculas con cualquier tipo y número de Enlaces de Hidrógeno. Es decir el formalismo no invoca la existencia de asociados, en su lugar enfatiza la enumeración de interacciones pares entre los varios grupos dadores y aceptores del enlace de hidrógeno.

Esta separación da lugar a dos factores en la función de partición canónica, uno químico y otro físico.

$$Q = Q_P Q_H \quad (2,67)$$

2.4.5.1. Función de partición química y total.

La contribución física Q_P esta dada por la parte física de la función de partición del fluido reticular que ya hemos estudiado sin recurrir a la estructura de red. Para la contribución química consideremos un sistema de t componentes , cada uno con un número de moléculas N_k a la temperatura T y la presión externa p .

En el caso más general hay m tipos de grupos dadores de protones y n tipos de grupos aceptores de protones (pares de electrones libres) distribuidos en todas las moléculas del sistema. Si llamamos d_i^k al número de grupos dadores de protones de tipo i ($i=1\dots t$) en cada molécula de tipo k ($k=1\dots t$), y a_j^k al número de grupos aceptores de tipo j en cada molécula de tipo k ; el número de grupos dadores de protones de tipo i , N_d^i en el sistema es:

$$N_d^i = \sum_k^t d_i^k N_k \quad (2,68)$$

De forma análoga, el numero total de grupos aceptores de tipo j en el sistema (N_a^j) esta dado por:

$$N_a^j = \sum_k^t a_j^k N_k \quad (2,69)$$

El número total de dadores y aceptores sería:

$$N_d = \sum_i^m N_d^i \quad (2,70)$$

$$N_a = \sum_j^n N_a^j \quad (2,71)$$

La contribución química esta basada en una correcta determinación de energía de enlaces de hidrógeno total :

$$E_H = \sum_i^m \sum_j^n N_{ij} E_{ij}^0 \quad (2,72)$$

donde E_{ij}^0 es el cambio favorable de energía al formarse un enlace de hidrógeno entre un grupo dador i y un grupo aceptor j . N_{ij} es el número de enlaces de este tipo. m y n son el número de distintos grupos dadores y aceptores respectivamente.

El número de formas Ω de distribuir los enlaces N_{ij} entre todos los grupos funcionales del sistema se obtiene extendiendo el argumento de Veysman⁶⁹:

$$\Omega = \prod_i^m \frac{N_d^i!}{N_{i0}!} \prod_j^n \frac{N_a^j!}{N_{0j}!} \prod_i^m \prod_j^n \frac{P_{ij}^{N_{ij}}}{N_{ij}!} \quad (2,73)$$

N_{i0} es el número de dadores de tipo i y N_{0j} es el número de aceptores de tipo j que no están unidos por enlaces de hidrógeno:

$$N_{i0} = N_d^i - \sum_j^n N_{ij} \quad (2,74)$$

$$N_{0j} = N_a^j - \sum_i^m N_{ij} \quad (2,75)$$

P_{ij} es la probabilidad de campo medio que un aceptor específico j esté próximo a un dador dado i y que viene expresada por:

$$P_{ij} = \frac{\bar{\rho} \exp\left(\frac{S_{ij}^0}{R}\right)}{rN} \quad (2,76)$$

donde S_{ij}^0 es la pérdida de entropía (negativa) asociada con la formación de par (i,j). Este término se introduce porque la proximidad espacial no garantiza que un enlace se forme. Se necesita una orientación única (que es acompañada de una pérdida de grados de libertad rotacionales) e influyen las consideraciones estéricas principalmente.

A partir de aquí el procedimiento es calcular la función de partición completa Ψ que nos permite deducir la Energía de Gibbs del sistema⁷⁷:

$$G = -RT \ln \Psi \quad (2,77)$$

y el volumen del sistema esta dado por

$$V = rN\bar{v}v^* + \sum_i^m \sum_j^n N_{ij}V_{ij}^0 \quad (2,78)$$

donde V_{ij}^0 es el cambio de volumen que acompaña la formación del enlace de hidrógeno entre el par (i,j).

En el equilibrio la condición de equilibrio es $\partial G / \partial \bar{v} = 0$ y permite obtener:

$$\bar{\rho}^2 + \bar{p} + \bar{T} [\ln(1 - \bar{\rho}) + (1 - 1/\bar{r})\bar{\rho}] = 0 \quad (2,79)$$

donde $\bar{p} = p/p^*$, presión reducida; $\bar{T} = T/T^*$, temperatura reducida; y \bar{r} es la longitud de cadena media modificada:

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{1}{r} - v_H \quad (2,80)$$

siendo v_H la fracción de enlaces de hidrógeno en el sistema:

$$v_H = \sum_i^m \sum_j^n v_{ij} \quad (2,81)$$

y $v_{ij} = N_{ij}/(rN)$ es la fracción por segmento de los tipos de enlaces de hidrógeno entre los grupos dadores i y los aceptores j del sistema. Para el sistema ternario P4HS + PVAc + acetona esta fracción es suma de la contribución del P4HS consigo mismo v_{22} , con el PVAc v_{23} , y con la acetona v_{21} :

$$v_H = \sum_j^3 v_{2j} = v_{21} + v_{22} + v_{23} \quad (2,82)$$

La segunda condición de minimización es:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_{ij}} \right)_{T,p,\bar{v},\{N_k\},\{N_{ij}\}} = 0 \quad (2,83)$$

cuya resolución nos permite obtener para cada tipo de enlace un sistema $m \times n$ de ecuaciones cuadráticas simultáneas :

$$\frac{v_{ij}}{v_{i0} v_{0j}} = \bar{\rho} \exp(-G_{ij}^0/RT) \quad \text{para todo } (i,j) \quad (2,84)$$

2.4.5.2. Potencial químico.

A partir de la función de partición total se pueden seguir obteniendo las magnitudes termodinámicas básicas. Para cada una de ellas habrá dos contribuciones, una proveniente de las interacciones físicas y otra proveniente del enlace de hidrógeno. La magnitud que nos interesa en este estudio es el potencial químico y podemos escribir para el potencial químico del componente k :

$$\mu_k = \mu_k^{LF} + \mu_k^H \quad (2,85)$$

donde μ_k^{LF} es la contribución del modelo LF -ec.(2,60)- y la la contribución química es:

$$\mu_k^H/RT = r_k v_H - \sum_i^m d_i^k \ln \frac{v_d^i}{v_{i0}} - \sum_j^n a_j^k \ln \frac{v_a^j}{v_{0j}} \quad (2,86)$$

en donde $v_{i0} = N_{i0}/rN$ y $v_{0j} = N_{0j}/rN$ y $v_d^i = N_d^i/rN$. En el caso de sistemas no asociados el modelo se reduce al del fluido reticular. La teoría cuando se aplica a fluidos asociados puros requiere aparte de los parámetros de Enlace de Hidrógeno, tres parámetros provenientes del modelo LF y que generalmente se obtienen por las propiedades volumétricas del polímero.

2.4.5.3. Aplicación al sistema P4HS + PVAc + acetona.

Nuestro sistema de estudio es particularmente una buena prueba para comprobar la capacidad de predicción de esta teoría. En cada unidad de P4HS (componente 2) hay un grupo hidroxilo que se autoasocia, que puede asociarse con el grupo ester del PVAc (componente 3) o el grupo carbonilo de la acetona (componente 1). Debido al carácter de cadena de los componentes los complejos asociados son tridimensionales y el sistema es una red de enlaces de hidrógeno física con dinamismo, al romperse y formarse continuamente estos enlaces.

En este caso concreto es posible particularizar la ec.(2,86) obteniendo para la contribución de los enlaces de hidrógeno en el potencial químico de la acetona (número de grupos dadores de protones $d_1 = 0$, y de aceptores $a_1 = 1$):

$$\mu_1^H = r_1 v_H - \ln \frac{\phi_1}{\phi_1 - v_{21}} \quad (2,87)$$

en donde $v_{21} = N_{21}/(rN)$ es la fracción por segmento de enlaces de hidrógeno entre el P4HS y la Acetona .

Debido a que el P4HS se asocia consigo mismo en estado puro, en la Ecuación de Estado se debe tener en cuenta este carácter. Hay tres parámetros de Ecuación de Estado LF (T^* , p^* , ρ^*) y tres parámetros de Enlace de Hidrógeno para el enlace hidroxilo-hidroxilo (E^0 , S^0 y V^0). Para estos últimos se han utilizado los valores de la

Tabla 2.20 y que se obtuvieron a partir de medidas de pVT (ver Capítulo 3. Ecuación de Estado). Los parámetros LF son los mismos que aparecen en la Tabla 2.19.

Para el sistema ternario se necesitan dos conjuntos de parámetros de Enlace de Hidrógeno: Uno para la interacción hidroxilo-éster y el otro para la hidroxilo-carbonilo (acetona). Para esta última se utilizaron los datos de presión de vapor del sistema binario P4HS + Acetona a 298 K para determinar la energía y la entropía de la interacción. V^0 se tomó cero por falta de datos volumétricos de este sistema binario. Estos parámetros fueron subsecuentemente utilizados para calcular las presiones de vapor a otras temperaturas. Los resultados de este ajuste se presentan en la Figura 2.18. La estimación de los parámetros energéticos de la interacción hidroxilo-carbonilo por medio de los valores de presión de vapor consideramos que es suficiente.

Tabla 2.20. Parámetros de Enlace de Hidrógeno para los tres tipos de interacciones posibles en el sistema P4HS + PVAc + Acetona.

	$E^0(\text{kJ/mol})$	$S^0(\text{J/K/mol})$	$V^0(\text{cm}^3/\text{mol})$
OH-OH (P4HS-P4HS)	-21.8	-26.5	0.0
OH-éster (P4HS-PVAc)^b	-21.75	-12.9	0.0
OH-Carbonilo (P4HS-Acetona)	-18.4	-12.8	4.0

Los resultados son claramente satisfactorios. Como comparación a 308.15 K el error estándar es de 1.4 torr que supone una clara mejoría con respecto al modelo de Sánchez y Lacombe en el que obtuvimos 5.3 torr. Además se consigue predecir la curvatura pronunciada de las curvas de presión de vapor y que no habíamos conseguido hasta ahora.

Los parámetros para el Enlace de Hidrógeno hidroxilo-éster se han obtenido por ajuste de nuevo de datos de pVT de una mezcla P4HS+PVAc 50% (ver Capítulo

3. Ecuación de Estado). Los valores obtenidos y que se muestran también en la Tabla 2.20 reproducen las presiones de vapor del sistema ternario con un error estándar igual a 1.8 torr. También en este caso y a la vista de la Figura 2.19 hemos obtenido un mejor resultado. El error no aumenta apreciablemente cuando la proporción de P4HS es mayor en el sistema

A la vista de los resultados se puede afirmar que el modelo es capaz de dar cuenta de la curvatura que aparece en los sistemas con enlaces de hidrógeno, y que por lo tanto, supone una mejora importante sobre el modelo original de Sánchez y Lacombe. Además la Figura 2.19 indica claramente que los residuos son prácticamente independientes de la concentración, lo que es importante de cara al estudio de mezclas de polímeros.

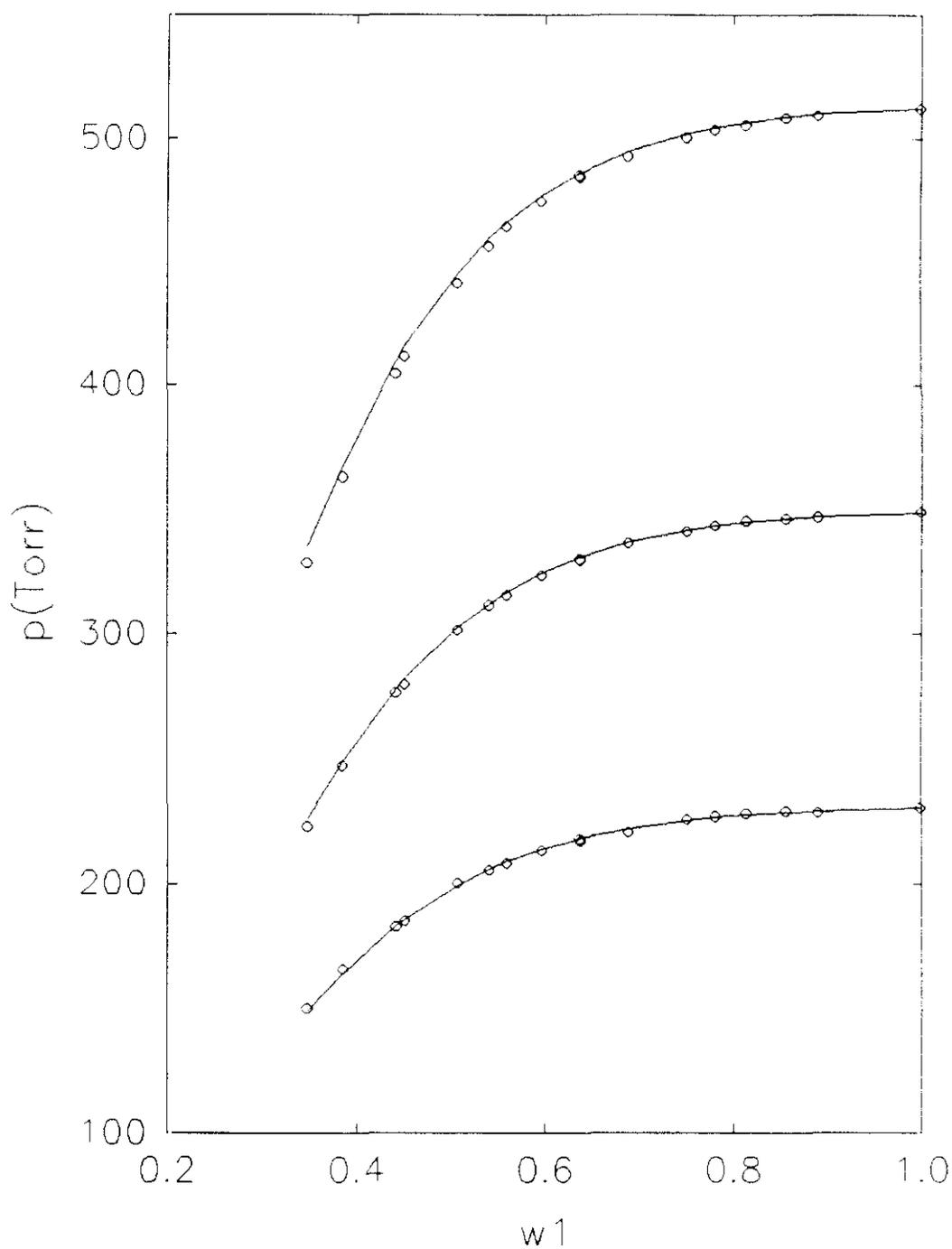


Figura 2.18. Resultados obtenidos con el modelo de Sánchez y Panayiotou para el sistema binario Acetona(1) + P4HS(2) a tres temperaturas: 298.15, 308.15 y 318.15 K. (curvas inferior central y superior respectivamente). Los símbolos representan los resultados experimentales.

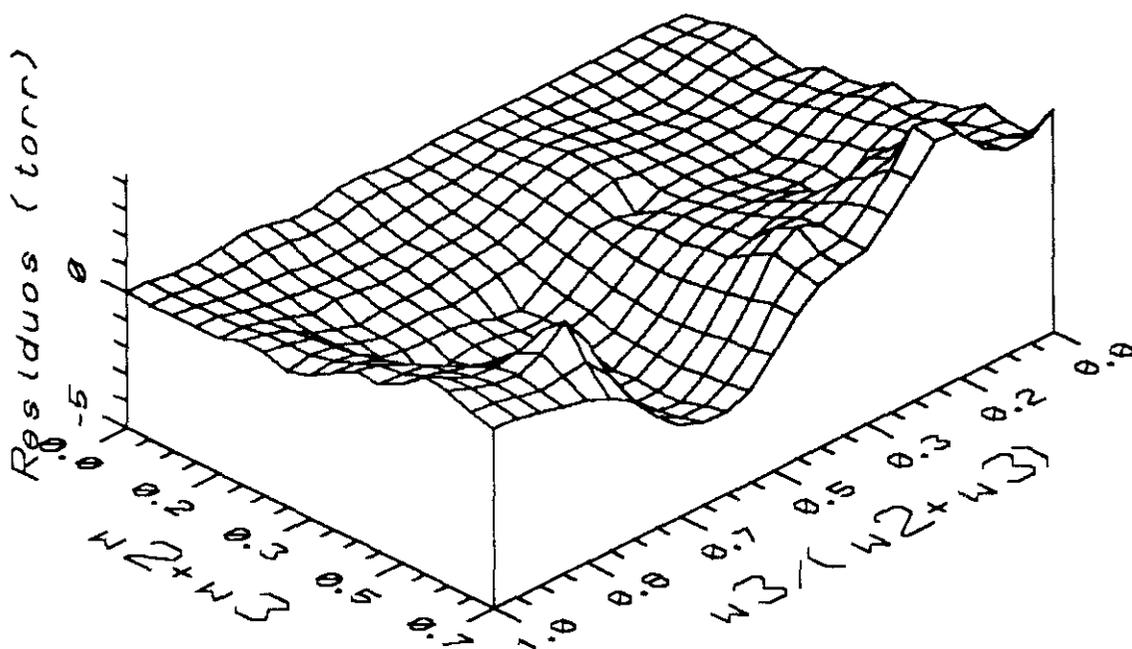


Figura 2.19. Representación tridimensional de los residuos (Torr) del ajuste de la presión de vapor del sistema ternario acetona(1)+P4HS(2)+PVAc(3) mediante el modelo de Sánchez y Panayiotou, en función de la fracción total de polímero/s: $w_2 + w_3$, y de la proporción relativa entre ellos: $w_3/(w_2 + w_3)$. La temperatura escogida ha sido de 308.15 K.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.J.G. Azevedo, "Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria", 2nd. Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1986.
- ² O.Olabisi, L.M.Robeson y M.T.Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, N.Y. 1979.
- ³ P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", 7th Ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1969.
- ⁴ B.Riedl y R.E.Prud´Homme, *Polym.Eng.Sci.* 1984, **24**, 1291.
- ⁵ N.A.Neuburger y B.E.Eichinger, *Macromolecules*, 1988, **21**, 3060.
- ⁶ L.Schafer, *Macromolecules*, 1982, **15**, 652.
- ⁷ R.G. Rubio, Tesis doctoral, Universidad Complutense, Madrid. 1983
- ⁸ M. Diaz Peña, C.P. Sotomayor, *An. Real Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1971, **67**, 233
- ⁹ A.H.N. Mousa, *J. Chem. Thermodynamics*, 1981, **13**, 201
- ¹⁰ L.M. Besley, G.A. Bottomley, *J. Chem. Thermodynamics*, 1974, **6**, 577
- ¹¹ P. Nasir, S.C.H. Hwang, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 1980, **25**, 298
- ¹² P.J. Maher, B.D. Smith, *J. Chem. Ing., Data* 1979, **24**, 16
- ¹³ K.Aim, *Fluid Phase Equilibria*, 1978, **2**, 119
- ¹⁴ D. Ambrose, *Pure and Appl. Chem.*, 1977, **49**, 1437
- ¹⁵ J.A. Beattie, *Proc. Amer. Acad. Arts*, 1934, **69**, 389
- ¹⁶ A. Maczynski, "Verified Vapor-Liquid Equilibrium Data". Polish Acad. Sci. Warszawa. 1976
- ¹⁷ Kohlraush, "Praktische Physike" Ed. B. G. Tenber, Leipzig. 1935
- ¹⁸ International Critical Tables Vol II. 1927
- ¹⁹ N.L.Allinger, M.P.Cava, D.C.De Jongh, C.R.Johnson, N.A.Lebel, C.L.Stevens. Organic Chemistry, Worth Publishers: New York. 1971
- ²⁰ J.H.Dymond, E.B. Smith, "The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures", Clarendon, Oxford 1980.
- ²¹ J.Gmehling, U.Onken, W.Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", Vol.I, partes 3+4, Dechema, 1979.
- ²² J.A.Riddick, N.B.Bunger. "Organic Solvents", Wiley- Interscience, New York 1970.
- ²³ S.Arichi, N.Sakamoto, M.Yoshida, S.Himuro. *Polymer* 1986, **27**, 1761.
- ²⁴ H.Fujita, A.Teramoto. en "Polymer Compatibility and Incompatibility", K.Solc Ed. Harwood Acad. Pub., N.Y. 1982.
- ²⁵ J.S. Rowlinson, F.L. Swinton, "Liquids and liquid mixtures", 3rd. Ed., Butterworth, London, 1982.
- ²⁶ W.Geertsma, *Physica B* (Amsterdam) 1985, **132**, 337.
- ²⁷ A.B.Bathia, D.E.Thornton. *Phys. Rev. B* 1970, **2**, 3004.
- ²⁸ A. Heintz, R.N. Lichtenthaler, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1982, **21**, 184
- ²⁹ I. C.Sanchez, R. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 2352.
- ³⁰ J.P. Hansen, I.R. McDonald, "Theory of Simple Liquids", 2ª ed. Academic Press, London, 1986.
- ³¹ R.M. Masegosa, M.G. Prolongo, I. Hernandez Fuentes, A. Horta, *Macromolecules*, 1984, **17**, 1181.
- ³² J. Pouchly, *Pure & Appl. Chem.*, 1989, **61**, 1085

-
- ³³ J.C. Kirkwood, F.J. Buff, *J. Chem. Phys.* 1951, **19**, 774.
- ³⁴ E. Matteoli, L. Lepori, *J. Chem. Phys.* 1984, **80**, 2856.
- ³⁵ T. Kato, T. Fujiyama, H. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1982, **55**, 3368.
- ³⁶ R.G. Rubio, M.G. Prolongo, U. Cabrerizo, M. Diaz Peña, J.A.R. Renuncio, *Fluid Phase Equilibria*, 1986, **26**, 1.
- ³⁷ R.G. Rubio, M.G. Prolongo, M. Diaz Peña, J.A.R. Renuncio, *J. Phys. Chem.* 1987, **91**, 1177.
- ³⁸ B.H. Zimm, *J. Chem. Phys.* 1953, **21**, 934.
- ³⁹ B.H. Zimm, J.L. Lundberg, *J. Phys. Chem.* 1956, **60**, 425.
- ⁴⁰ S. Saeki, C. Holste, D.C. Bonner, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1982, **20**, 793; *ibid*, 1982, **20**, 805.
- ⁴¹ A.Horta, *Macromolecules*, 1992, **25**, 5651; *ibid*, 1992, **25**, 5655.
- ⁴² J.Brandrup,E.M.Immergut. Eds. "Polymer Handbook", ed; Wiley-Interscience, New York, 1975.
- ⁴³ R.H.Stokes, *J.Chem. Soc.*, *Faraday Trans. 1*, 1977, **73**, 1140.
- ⁴⁴ L.Andreolli- Ball, M.Costas, P.Paquel, D.Patterson, *Pure & Appl. Chem.* 1989, **61**, 1075.
- ⁴⁵ P.J. Flory, *J.C.S. Disc. Faraday Soc.* 1979, **49**, 7; D. Patterson, *Macromolecules*, 1970, **2**, 672.
- ⁴⁶ P.L Huyskens, M.C. Haulait-Pirson, G.G. Siegel, F. Kapuku, *J. Phys. Chem.* 1988, **92**, 6841.
- ⁴⁷ E.A. Guggenheim, "Mixtures", Clarendon, Oxford, 1952.
- ⁴⁸ P.A.Gupte, R. Rasmussen, A. Fredenslund, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1988, **25**, 636.
- ⁴⁹ K. Kojima, K. Tochigi, "Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method", Elsevier, Amsterdam, 1979.
- ⁵⁰ G.M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, **86**, 127.
- ⁵¹ A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, "Vapor liquid equilibria using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam, 1979.
- ⁵² D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *A.I.Ch.E.J.* 1975, **21**, 116.
- ⁵³ E.Z.Hamad y G.A.Mansoori, *J.Phys. Chem.* 1990, **94**, 3148
- ⁵⁴ E.Z.Hamad, G.A.Mansoori, E.Matteoli y L.Z.Lepori, *Phys. Chem. Neue Folge.* 1989, **162**, S.27-45.
- ⁵⁵ E.Z.Hamad. Tesis Doctoral. Universidad de Illinois, Chicago, 1988.
- ⁵⁶ R.H.Lacombe y I.C.Sánchez, *J. Phys. Chem.* 1976, **80**, 2568
- ⁵⁷ I.C.Sánchez y R.H.Lacombe, *Macromolecules.* 1978, **11**, 1145
- ⁵⁸ M.Costas, B.C.Sanctuary, *J.Phys. Chem.* 1981, **85**, 3153
- ⁵⁹ M.Costas, H.I.Epstein, B.C.Sanctuary, D.Richon, H.Renon, *J. Phys. Chem.* 1981, **85**, 1264
- ⁶⁰ C.G.Panayiotou, *Macromolecules.* 1987, **20**, 861.
- ⁶¹ I.C.Sánchez. "Encyclopedia of Physical Science and Technology". Vol.11, Academic, New York, 1987, p.1.
- ⁶² I.C.Sánchez, *Polymer*, 1989, **30**, 471.
- ⁶³ U.Cabrerizo, R.G.Rubio, C.Menduiña, J.A.R.Renuncio. *J. Phys. Chem.* 1986, **90**, 889.
- ⁶⁴ I.G.Economou y M.D.Donohue. *AIChEJ.* 1991, **37**, 1875.

-
- ⁶⁵ H. V. Kehiaian, J. P. E. Grolier, G. C. Benson. *J. Chem. Phys.* 1978, **75**, 1031
- ⁶⁶ K. Marsh, J. Kohler. *J. Mol. Liq.* 1985, **30**, 13.
- ⁶⁷ F. Kohler, en "Structure of Water and Aqueous Solutions", W. A. P. Luck Ed., Verlag Chemie, Weinheim FRG, 1974.
- ⁶⁸ H. Kempter, R. Mecke. *Z. Phys. Chem.* 1940, **B46**, 229.
- ⁶⁹ C. B. Kretschmer y R. Wiebe. *J. Phys. Chem.* 1954, **22**, 1697.
- ⁷⁰ P. C. Painter, Y. Park y M. M. Coleman, *Macromolecules*. 1989, **22**, 570.
- ⁷¹ C. Panayiotou, *J. Phys. Chem.* 1988, **92**, 2960.
- ⁷² C. Panayiotou, *J. Solution Chem.*, 1991, **20**, 97.
- ⁷³ C. Panayiotou y I. C. Sánchez, *Macromolecules*, 1991, **24**, 6231.
- ⁷⁴ S. Levine y J. W. Perram, en "Hydrogen-Bonded Solvent Systems", A. K. Covington y P. Jones, Eds., Taylor y Francis, Londres, 1968.
- ⁷⁵ W. A. P. Luck, *Angew. Chem.* 1980, **92**, 29.
- ⁷⁶ B. A. Veytsman, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8499.
- ⁷⁷ C. Panayiotou y I. C. Sánchez. *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 10090.

Capítulo 3

ECUACIÓN DE ESTADO

3.1. INTRODUCCIÓN.

La aproximación de la Ecuación de Estado (EoS), es decir, el comportamiento pVT o pVT_x en mezclas, ofrece una herramienta para entender y finalmente predecir el diagrama de fases y otras propiedades termodinámicas de sistemas poliméricos mediante las transformaciones típicas de la Termodinámica clásica. Por otro lado este formalismo sirve de vínculo de unión con los potenciales intermoleculares a través de la función de partición correspondiente al modelo microscópico elegido.

La complejidad de los polímeros exige desarrollar teorías aproximadas que puedan ser aplicables a los mismos. La teoría de perturbaciones¹ ha sido una buena base para obtener, mediante aproximaciones convenientes, EoS como las de van der Waals, Redlich-Kwong, etc., que han sido utilizadas desde hace muchos años por los ingenieros químicos;² esto ha hecho que se utilice para desarrollar nuevos modelos aproximados aplicables a fluidos complejos. La ventaja de esta aproximación (llamada **modelo de van der Waals generalizado, GVDW**) es que es posible controlar el tipo de aproximación física o matemática que se realiza, y proceder a sucesivos refinamientos en función de los resultados.³ En la actualidad existe un inmenso número de modelos GVDW,^{4,5,6} y aunque los autores suelen comparar los resultados de su modelo con resultados experimentales, no se ha hecho hasta el momento una comparación exhaustiva de diferentes modelos utilizando una base de datos común.

Son también numerosos los **modelos Ising** que se han propuesto en la bibliografía. Este tipo de modelos es muy útil en el estudio de transiciones de fase,⁷ pero tiene el inconveniente de que su aplicación rigurosa a mezclas binarias puede hacerse siempre que el sistema sea incompresible.

La introducción del volumen libre, tan importante en mezclas complejas, se hace a través de los llamados **modelos de red con huecos**, que sólo pueden resolverse empleando aproximaciones como la de campo medio.^{8,27} Estos modelos no pueden

deducirse a partir de la teoría de perturbaciones, pero como contrapartida, permiten introducir de forma aproximada interacciones específicas como el enlace de hidrógeno; lo que no es factible en los modelos GVDW de forma sencilla. Esto es importante a la hora de estudiar sistemas asociados, y sobre todo, acuosos. Elkin⁹ ha puesto de manifiesto que es posible obtener resultados satisfactorios para mezclas acuosas cuando se usan modelos de red. Muy recientemente Panayiotou y Sánchez¹⁰ han introducido una aproximación al enlace de hidrógeno a su modelo de red con huecos. La descripción del modelo ya ha sido comentada en este trabajo y es loable por su simplicidad frente a otros intentos¹¹ y su aplicación a nuestro sistema constituye un test riguroso.

La relación entre las propiedades macroscópicas y microscópicas se hace mediante la Función de Partición del colectivo canónico $Q(N,V,T)$ en el caso de los modelos GVDW a través de la energía libre de Helmholtz:

$$F = -kT \ln Q \quad (3,1)$$

En el caso de los modelos de red se suele utilizar la Función de Partición del colectivo isotérmico-isobárico $\Delta(N,T,p)$ o la Gran Función de Partición del colectivo Gran Canónico $\Xi(T,V,\mu)$. En este último caso, por ejemplo:

$$pV = kT \ln \Xi \quad (3,2)$$

en donde

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_E \sum_N \Omega \exp[-\beta(E - N\mu)] \quad (3,3)$$

donde $\Omega(E,V,N)$ es el número de configuraciones del sistema y $\beta = 1/kT$. En cualquiera de los casos hay que describir un modelo físico de interacción y de distribución combinatorial. La descripción de algunos de estos modelos ya se ha realizado en el Capítulo 2. Equilibrio Líquido-Vapor.

En el presente capítulo se realizará un estudio experimental de la ecuación de estado del P4HS y de un *blend* P4HS+PVAc en un amplio intervalo de temperatura y presión. Como a se verá, debido a las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los polímeros, los resultados experimentales abarcan tanto la región líquida como la vítrea.

En este punto es necesario tener en cuenta que los estados correspondientes a $T \leq T_g$ son de *no equilibrio*, por lo que rigurosamente, sólo tiene sentido aplicar las EoS a los polímeros líquidos ($T > T_g$) y consiguen describirlos cualitativamente. Se utilizan generalmente ajustes empíricos para la descripción experimental de la transición^{12,39}. Las EoS se suelen aplicar directamente a predecir el comportamiento pVT. Entre el gran número de EoS que se proponen podemos destacar la de Simha-Somcynsky²⁴ que suele dar buenos resultados aunque están fuera de su alcance fenómenos como la cristalización. Recordemos finalmente que son dos los objetivos principales de estas medidas en la región líquida: poder obtener parámetros de EoS correspondientes a los compuestos puros que son precisos para aplicar los modelos teóricos comentados en el capítulo anterior y, por otro lado, caracterizar la interacción entre los dos polímeros sin necesidad de un tercer componente, como fue el disolvente acetona que utilizamos en el Capítulo 2. Equilibrio Líquido-Vapor (el parámetro de interacción χ_{23} que obtuvimos depende del modelo utilizado para describir el sistema ternario). La comparación del parámetro de interacción χ_{23} obtenido en el blend puro, y el obtenido anteriormente en el sistema P4HS+PVAc +Acetona servirá como un test adicional de los modelos teóricos.

La región vítrea, y más concretamente la transición vítrea se caracterizará mediante funciones empíricas simples. Los resultados permitirán discutir el efecto de la presión sobre dicha transición.

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1. Descripción y manejo del equipo.

En esta sección describiremos el dispositivo experimental para las medidas de las propiedades de estado presión, volumen y temperatura de polímeros sólidos o fundidos. Este tipo de medidas, llamadas de pVT, constituirán una ayuda indispensable para cuantificar y caracterizar el comportamiento térmico del polímero y sus transiciones^{13,14}.

El dispositivo experimental utilizado es comercializado por GNOMIX,¹⁵ y permite la determinación del volumen específico de polímeros sólidos o fundidos con precisión adecuada en el intervalo de temperaturas 30-400 C y a presiones desde la atmosférica hasta 200 MPa. La principal característica es la sencillez del dispositivo y la gran fiabilidad de los resultados. Se corresponde con el tipo general de dilatómetros que se han venido utilizando ampliamente en la bibliografía.^{16,17,18} La Figura 3.1 es un esquema del aparato y haremos referencia a él a lo largo de esta descripción.

La muestra se dispone en la llamada cubeta piezométrica. Ésta es una cubeta de muestra rígida con uno de sus extremos cerrado por un fuelle de metal flexible. El volumen total de la cubeta es de 7.5 cm³. El espacio en la cubeta que no es ocupado por la muestra se llena de mercurio a vacío que hará las veces de líquido confinante. La cubeta piezométrica está situada dentro de la cámara de presión, con el fuelle en la parte inferior.

A esta cámara se le transmite la presión hidrostática del aceite de silicona mediante una bomba manual de alta presión. En último término la presión se transmite a la cubeta con la muestra a través del fuelle flexible, que se expande hasta que la presión en la cubeta piezométrica sea igual a la presión de la cámara. El desplazamiento del fuelle es una medida del cambio de volumen que experimente la

muestra contenida en la cubeta piezométrica siempre que conozcamos la superficie de corte seccional efectiva del fuelle. El desplazamiento longitudinal del muelle se mide mediante un transductor diferencial de variación lineal (SCHAEVITZ LVDT), que esta montado debajo de la cámara. La parte principal del transductor esta en contacto con el fuelle mediante un tubo delgado de acero, y es guiada y dispuesta dentro de un tubo de alta presión de mayor diámetro que encaja dentro de la rosca del transductor. La posición del transductor, que refleja la de la parte final del fuelle, se mide con una precisión de 0.001 mm, lo que representa un cambio de volúmen de 0.1 mm³/g. La sensibilidad del transductor puede determinarse usando un micrómetro digital de precisión, que esta acoplado al mismo. La presión de la cámara es medida mediante un manómetro de alta precisión. La cámara de presión esta sellado en dos lugares (en la unión con la base y con el bloque del termopar) por una fuerza vertical de 25 tm de una prensa hidráulica, montada en un plato de soporte sobre el ensamblaje del aparato de pVT. La estabilidad se mantiene con cuatro vástagos que unen los platos superior e inferior.

Se pueden medir temperaturas de hasta 400 °C, mediante un controlador electrónico OMEGA que además proporciona rampas de calentamiento y enfriamiento para las medidas isobáricas. La cámara de presión está equipada con un calentador eléctrico de 1800 watt. La base del aparato está enfriada con agua para prevenir su posible sobrecalentamiento. En la parte de arriba, la cámara está separada del pistón hidráulico por el bloque del termopar, un bloque de continuación y un bloque eliminador del calor . Un ventilador montado en la estructura enfría esta parte del ensamblaje. El termopar, incluido en el bloque del mismo nombre, es de alta precisión de tipo K, cuyo extremo está próximo a la muestra dentro de la cámara de presión. El controlador de temperatura dispone de otro termopar del mismo tipo que está localizado dentro de un agujero perforado de 1.3 cm. en la pared de la cámara de presión.

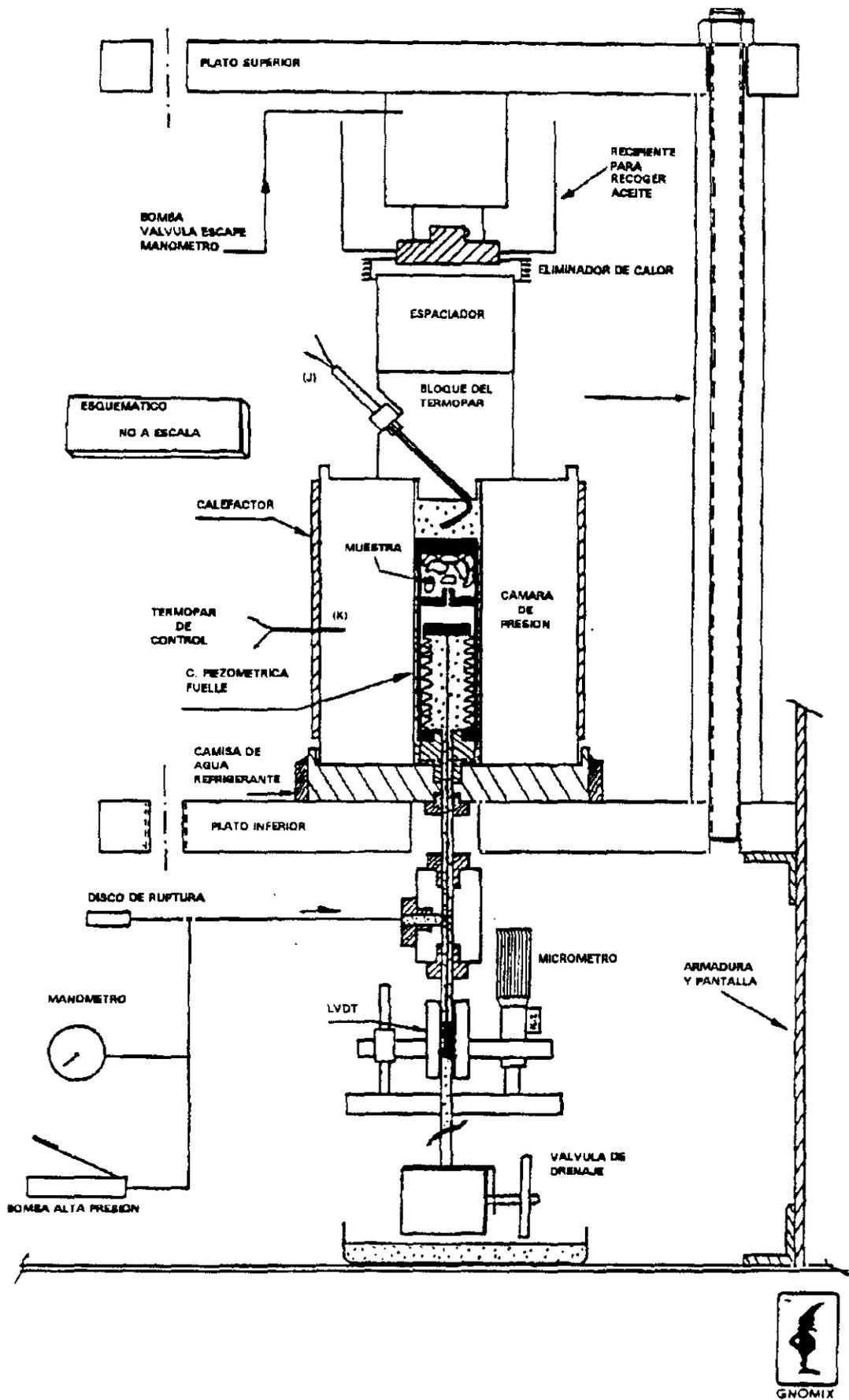


Figura 3.2. Esquema general del aparato de pVT.

Los datos medidos —temperatura dentro de la cámara y voltaje del transductor— se leen mediante un dispositivo de adquisición de datos conectado a un ordenador IBM PC.

3.2.2. Calibración y técnica de medida.

El transductor mide realmente la posición relativa del vástago interior unido al fuelle con la camisa del mismo. Esta posición está afectada por factores distintos al volumen de la muestra como el volumen de mercurio en la cubeta piezométrica, la expansión de la cubeta, la expansión del vástago que lleva al transductor, la expansión de la camisa del transductor, etc. Estos factores cambian con la presión y la temperatura y es muy difícil tenerles en cuenta; el diseño minimiza de por sí estos efectos, englobándose en una función de calibración $d_1(p, T)$ que se obtiene a partir de un experimento previo de calibración en donde la cubeta se llena sólo de mercurio.

El llenado de la cubeta en los dos tipos de medidas (normal y de calibración) se realiza a vacío mediante un dispositivo especial que incluye una bomba de vacío.

El volumen total de la celda de muestra se mantiene constante en 0.05 cm^3 aproximadamente (el volumen máximo es 7.5 cm^3) comprimiendo ligeramente el fuelle a una posición fija.

A una temperatura fija T_f la diferencia entre el llenado de la cubeta para calibración o con muestra consiste en que parte de la muestra m_m ha sido reemplazada por un volumen igual de mercurio. La masa de mercurio desplazada es:

$$m_{\text{Hg}} = \frac{m_m v_m(T_f)}{v_{\text{Hg}}(T_f)} \quad (3,4)$$

en la que $v_{\text{Hg}}(T_f)$ y $v_m(T_f)$ son los volúmenes específicos del mercurio¹⁹ y de la muestra a la temperatura de llenado respectivamente.

Al inicio de cualquier medida, la cubeta esta sometida a ciertas condiciones estándar $p_r = 10 \text{ MPa}$ y $T_r = 30 \text{ C}$. En estas condiciones se fija el micrómetro en una

lectura de -2.000 mm que irá incrementándose a medida que la muestra se dilate. En el intervalo de p y T deseados, la posición del núcleo del transductor se representa por $d_1(p,T)$: Medida de calibración; y $d_2(p,T)$: Medida normal. La diferencia $d_2(p,T) - d_1(p,T)$ se debe únicamente al hecho de que cierta cantidad de muestra ha reemplazado una cantidad de mercurio y que el mercurio y la muestra tienen distintas propiedades pVT.

La variación de volumen experimentada puede ponerse como:

$$A(p,T)[d_2(p,T) - d_1(p,T)] = m_m [v_m(p,T) - v_m(p_r T_r)] - m_{Hg}[v_{Hg}(p,T) - v_{Hg}(p_r T_r)] \quad (3,5)$$

donde $A(p,T)$ es el área seccional de corte del fuelle. Y junto con la ec.(3,4) es posible escribir:

$$v_m(p,T) - v_s(p_r T_r) = \frac{A(p,T)}{m_m} [d_2(p,T) - d_1(p,T)] + \frac{v_s(T_r)}{v_{Hg}(T_r)} [v_{Hg}(p,T) - v_{Hg}(p_r T_r)] \quad (3,6)$$

expresión que permite calcular la variación del volumen específico de la muestra desde las condiciones estándar (30 C, 10 MPa) hasta las actuales de p,T, a partir de magnitudes medibles o conocidas por la literatura.

El volumen específico a presión atmosférica $p \approx 0$ atm, y temperatura ambiente son datos más conocidos normalmente o más fácilmente medibles. Para polímeros típicos estos valores pueden ser sustituidos como de referencia al no haber mucha diferencia; resulta que la dilatación que se produce al aumentar la temperatura desde 20 o 22 C a 30 C se compensa por la contracción producida al aumentar la presión de 1 a 10 MPa.

El valor de área de sección del fuelle viene especificado por el fabricante a 20 C y puede ser usado con una corrección debida principalmente a una temperatura de medida distinta:

$$A(t) = A(20\text{ C})[1 + 3.5 \cdot 10^{-5} (t - 20)] \quad (3,7)$$

El aparato permite cinco tipos de medidas: Calibraciones (isotermas o isobaras), medidas isotermas (normales o detalladas) e isobáricas.

Las medidas isobáricas son las que se han realizado al permitir evidenciar de la manera más directa la temperatura de transición T_g , en ellas, los datos de cambio de volumen son recogidos cada 60 s mientras la temperatura cambia linealmente a una velocidad de 2-2.5 C/min. Estos datos son a la vez mostrados en la pantalla de un ordenador.

3.2.3. Tipo de muestras

El aparato permite introducir muestras de muy diversos tipos y formas aunque preferiblemente aquellas cuya relación superficie/volumen sea pequeña. En concreto muestras fibrosas o en forma de polvo no son aconsejables ya que es más difícil llenar la celda con mercurio. Es posible también mezclas líquidas.

La cantidad de muestra es relativamente arbitraria considerando que el que la dilatación pudiera llevar a desplazamientos del fuelle inalcanzables por diseño. Generalmente se utiliza para el caso de polímeros plásticos unos 2-3 cm³.

3.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.3.1. Sustancias.

El poli(4-hidroxiestireno) utilizado fue suministrado por Shell Development Co. de $M_n = 6200$ y de densidad 1.16 g/cm^3 en forma de polvo fino. Para su utilización en este tipo de experimentos se prepararon varias muestras de P4HS puro comprimiendo el polvo en un molde de una prensa de platos calefactores a 190 C (valor superior a la T_g) durante varias horas. Las pastillas de $30 \times 100 \times 5 \text{ mm}$ resultaron ser muy frágiles aunque se extrajeron fragmentos compactos y sin burbujas que pudieron ser medidos.

El PVAc ya ha sido descrito en el capítulo anterior. Se preparó una mezcla de P4HS y PVAc al 50% que se disolvió en acetona. La aleación de polímeros se obtuvo por evaporación del disolvente común en estufa de vacío a 80 C y en atmósfera de nitrógeno durante dos días. Una vez enfriado se recogió y se le sometió al mismo tratamiento que al P4HS para obtener pastillas finas compactas y sin burbujas.

3.3.2. Resultados experimentales.

Las Figuras 3.3 y 3.4 muestran los resultados obtenidos para el P4HS y la mezcla P4HS + PVAc 50% realizando las medidas isobaras a presiones de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 MPa.

El comportamiento que se observa es típico de los materiales plásticos que sufren una transición desde el estado vítreo al fundido al aumentar la temperatura y que define la T_g del polímero o mezcla compatible.

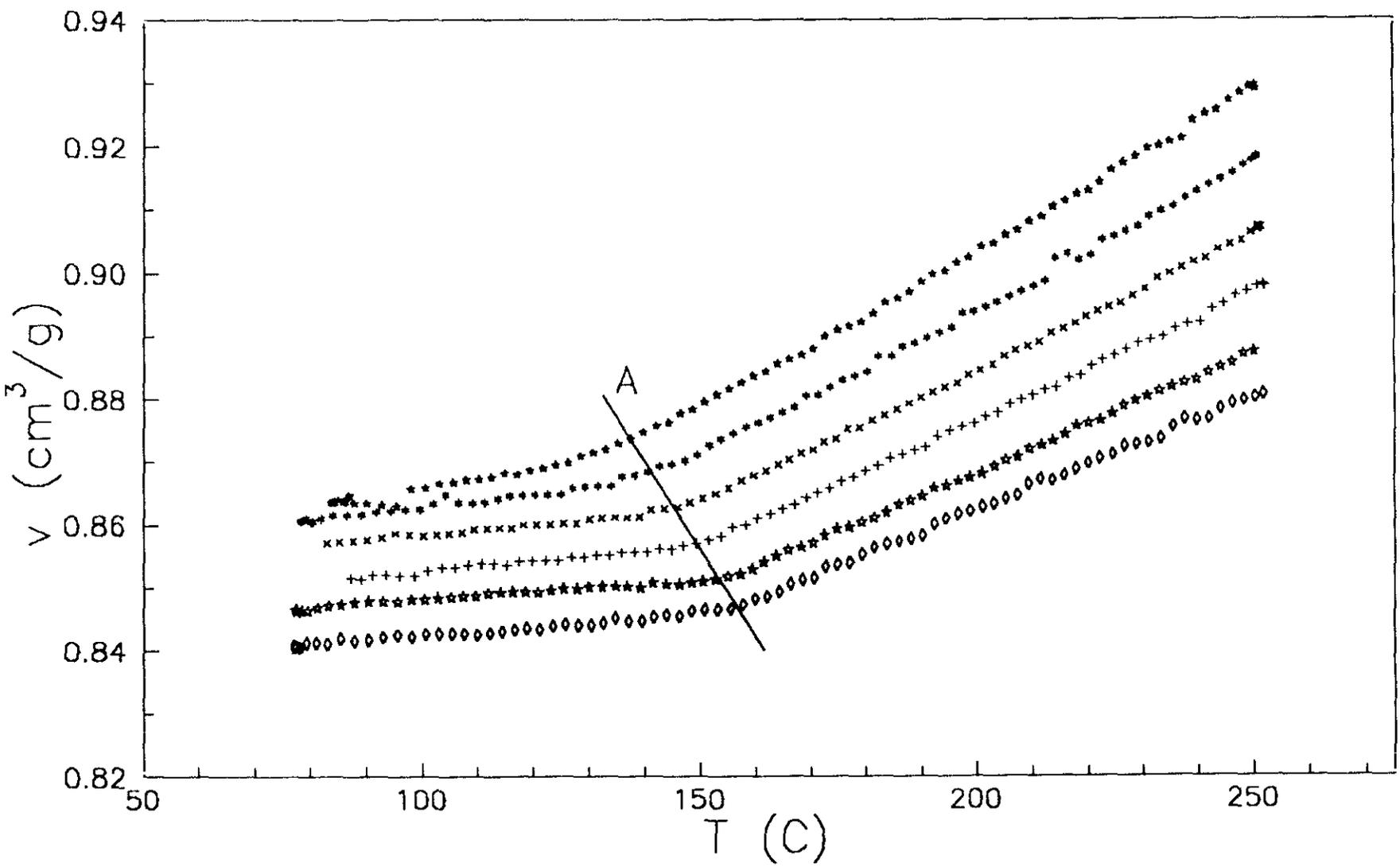


Figura 3.3. Volúmenes molares obtenidos para el P4HS a diversas temperaturas y presiones.

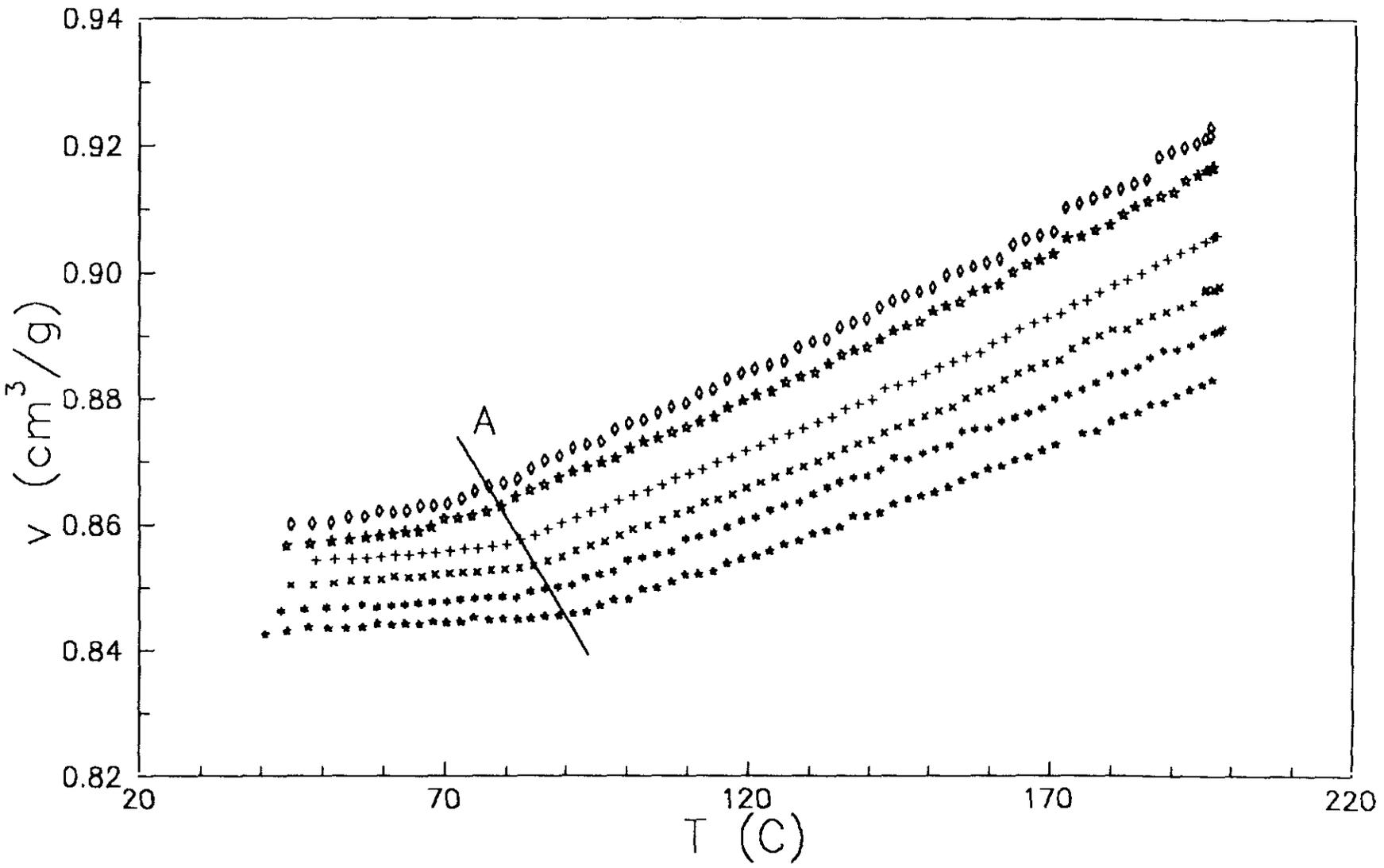


Figura 3.4. Volúmenes molares obtenidos para la mezcla P4HS + PVAc 50 % a diversas temperaturas y presiones.

Se observa también la existencia de una sola transición en la mezcla de polímeros, lo que corrobora la compatibilidad del sistema.

Los datos a la izquierda de la línea A siguen un comportamiento pVT que representa un estado de cuasiequilibrio que depende de la historia de la muestra, es decir de su proceso de formación. En nuestro caso la velocidad de enfriamiento al terminar de medir cada isobara y la presión se mantuvieron constantes cuidando de que nunca fuera nula.

La línea A define la intersección entre el comportamiento pVT del estado vítreo con la ecuación de estado del fundido (en equilibrio verdadero). Sería correcto interpretar esta línea como el comportamiento de la temperatura de transición vítrea con la presión del polímero vítreo original, es decir del polímero formado en las mismas condiciones. La discusión de los resultados se realizará en las dos regiones por separado. Con este objeto se han representado la Tg del polímero o mezcla en función de la presión en la Figura 3.5; para calcular $(\partial T_g / \partial p)$ a bajas presiones hemos supuesto un comportamiento lineal en el intervalo estudiado. Esto permite calcular unos coeficientes mostrados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Coeficientes del ajuste de la Tg y de v_g a la presión según la expresión $T_g = T_g(0) + a_1 p$ y $v_g = v_g(0) + a_2 p$.

	$T_g(0)$ (K)	a_1 (K MPa ⁻¹)	$v_g(0)$ (cm ³ /g)	a_2 (cm ³ /K g)
P4HS	401	0.32	0.8707	-2.47·10 ⁻⁴
MEZCLA	341	0.24	0.8639	-1.810 ⁻⁴

El volumen de transición vítrea v_g también muestra un comportamiento lineal con la presión como aparece en la Figura 3.6.

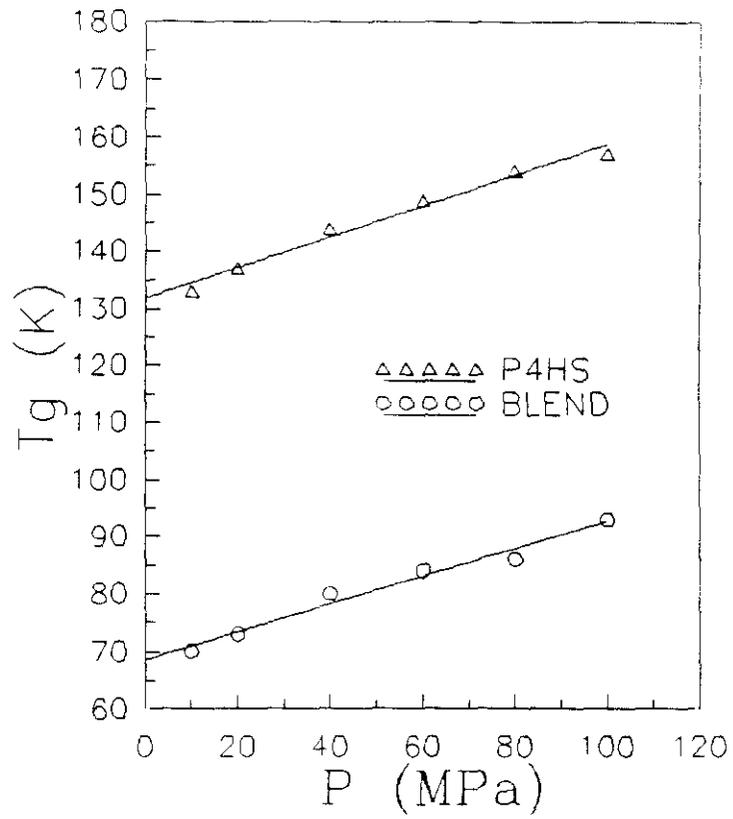


Figura 3.5. Dependencia de la T_g con la presión de medida del P4HS y de la mezcla ("blend") estudiados.

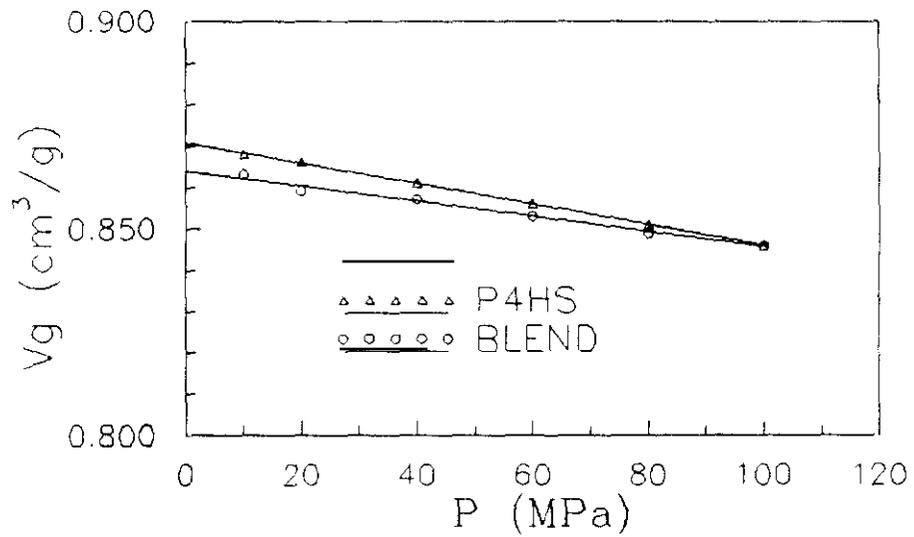


Figura 3.6. Dependencia del volumen en la T_g con la presión de medida del P4HS y de la mezcla ("blend") estudiados.

3.4.DISCUSIÓN

3.4.1.Estudio del polímero fundido

3.4.1.1.Ecuación de Estado empírica de Tait

Siempre es conveniente tener una expresión matemática empírica simple que represente los resultados experimentales como ayuda para interpolaciones o cálculos termodinámicos. Hemos utilizado la ecuación de Tait que ha resultado ser la preferida en vista de numerosas aplicaciones a polímeros en estado vítreo o fundidos. Generalmente se obtienen buenos resultados a no ser que se trabaje con polímeros semicristalinos. Se puede escribir como:

$$v(p,t) = v(0,t) \{1 - 0.0894 \ln[1 + p/B(t)]\} \quad (3,8)$$

Ecuación que permite calcular el volumen a la presión p y temperatura centígrada t en función del volumen a la misma temperatura pero a presión nula (de una forma práctica se considera la atmosférica) y del llamado parámetro de Tait $B(t)$ que normalmente tiene una dependencia con la temperatura exponencial:

$$B(t) = B_0 \exp(-B_1 t) \quad (3,9)$$

que junto a una expresión correcta para $v(0,t)$ representa una Ecuación de Estado completa.

Para el estado fundido hemos usado una expresión sugerida por Jain y Simha,²⁰

$$\ln v(0,T) = b_0 + b_1 T^{3/2} \quad (T \text{ en K}) \quad (3,10)$$

Para realizar este ajuste a un modelo no lineal se necesita un algoritmo que permitiera la determinación de los parámetros que minimizan la suma de cuadrados de los residuos. Hemos utilizado el desarrollado por Marquardt (1963) que es un compromiso entre un método de linearización directa y el método de pendiente más pronunciada.²¹

Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 3.2. La ecuación empírica de Tait reproduce los valores experimentales del volumen molar con gran precisión con desviaciones estándar menores de 0.001 cm³/g. Las máximas desviaciones se producen en el P4HS fundido a temperatura alta y presión baja donde, aún así, no superan los 0.003 cm³/g. El intervalo de transición vítrea queda perfectamente descrito y el comportamiento a presión atmosférica viene incluido en la expresión de la ecuación de Tait.

Tabla 3.2. Parámetros para el ajuste empírico de la ecuación de Tait y que describen el comportamiento pVT del polímero fundido. σ representa la desviación estándar del ajuste.

	P4HS	MEZCLA
Estado fundido:		
B_0 / MPa	279	307
B_1 / C ⁻¹	3.8 10 ⁻³	3.9 10 ⁻³
b_0	-0.2757	-0.2581
b_1	1.73 10 ⁻⁵	1.8 10 ⁻⁵
σ / cm ³ g ⁻¹	1.3 10 ⁻³	6.9 10 ⁻⁴

3.4.1.2. Cálculo de α y κ para cada polímero.

Es posible calcular con estos datos la variación del coeficiente del coeficiente de expansión isobárica α y el de compresibilidad isoterma κ para los dos polímeros estudiados PVAc y P4HS

En el caso del cálculo de κ se debe evaluar a partir de la ecuación de Tait la expresión:

$$\kappa(p, T) = - \left(\frac{\partial \ln v(p, T)}{\partial p} \right)_T \quad (3,11)$$

obteniendo:

$$\kappa(p, T) = \frac{0.0894 v_0(T)}{v(p, T) (p + B)} \quad (3,12)$$

en donde $v_0(T) = v(p=0, T)$. Si consideramos que la presión es la atmosférica:

$$\kappa_0 = \frac{0.0894}{B_0 \exp(-B_1 t)} \quad (t \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad (3,13)$$

Para el cálculo de α hemos derivado cerca del punto de discontinuidad T_g la expresión de Tait:

$$\alpha(p, T) = \left(\frac{\partial \ln v(p, T)}{\partial T} \right)_p \quad (3,14)$$

obteniendo:

$$\alpha(p, T) = \alpha_0(T) + p \kappa(p, T) \frac{d \ln B}{dT} \quad (3,15)$$

en donde

$$\alpha_0(T) = \frac{\partial \ln v(p=0, T)}{\partial T} \quad (3,16)$$

$$\alpha_0 = 3/2 b_1 T^{1/2} \quad (\text{estado líquido, } T \text{ en K}) \quad (3,17)$$

Los resultados se presentan en la Figura 3.7. Hemos estimado un error estadístico no superior al 7% en el cálculo de α_1 y del 8% en el caso del κ_1 . Los correspondientes al PVAc son los obtenidos a partir de los datos de pVT de McKinney y Simha.²² Se puede comprobar un comportamiento similar en el caso de la compresibilidad dentro del error experimental. La expansibilidad isobárica es mayor en el PVAc. Aunque no hay valores bibliográficos para el P4HS, considerando polímeros estirénicos

semejantes ²³ los resultados son del mismo orden. En el caso del poliestireno κ es $2.2 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$.

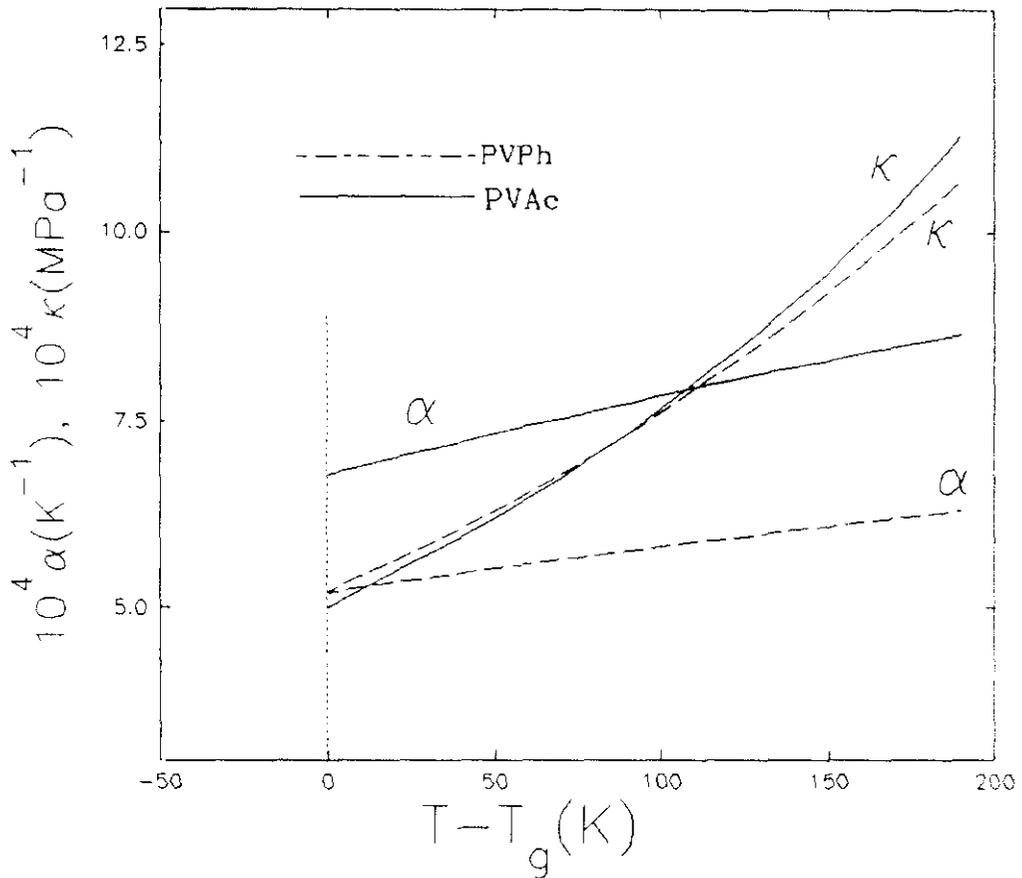


Figura 3.7. Comportamiento de la expansividad isobárica α y de la compresibilidad isoterma κ de los polímero P4HS y PVAc en función de $T > T_g$ y a la presión atmosférica.

3.4.1.3. Aplicación de la Ecuación de Estado de Sánchez y Lacombe

Se han realizado varios estudios teóricos para determinar la Ecuación de Estado de un polímero líquido^{24,25,26,27}. Todas estas teorías, excepto las que consideran el fluido de tipo Ising (como una red)^{27,28,29}, están basadas en la función de partición del tipo de modelo de celda que requiere una separación de los grados de libertad internos y externos. Los grados externos atribuibles a un segmento de la cadena polimérica son menores que los correspondientes a una molécula pequeña

similar. Prigogine³⁰ introdujo un parámetro nuevo c para caracterizar la disminución de los grados de libertad externos. Puesto que el fluido de tipo Ising no se basa en el modelo de celda, la pregunta de cómo están los grados de libertad internos y externos separados no tiene sentido, y no se necesita este parámetro c .

La Ecuación de Estado del fluido Ising desarrollada por Sánchez y Lacombe²⁷ es como vimos en el Capítulo 2. Equilibrio Líquido Vapor:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{p} + \tilde{T} [\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1 - 1/r)\tilde{\rho}] = 0 \quad (3,18)$$

donde $\tilde{\rho}$ es la densidad reducida ($\tilde{\rho} = \rho / \rho^*$), \tilde{p} es la presión reducida ($\tilde{p} = p / p^*$), \tilde{T} es la temperatura reducida ($\tilde{T} = T / T^*$), y r es la razón de volúmenes en el razonamiento seguido en este trabajo y que equivale al número de posiciones de la red ocupados por un r -mero.

Para un polímero líquido, $r \rightarrow \infty$ y la ecuación de estado se reduce a una ecuación simple de estados correspondientes:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{p} + \tilde{T} [\ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho}] = 0 \quad (3,19)$$

Se aplicó la Teoría de Sánchez y Lacombe para intentar comprobar su validez y por otro lado nos proporcionara los parámetros característicos p^* , T^* y ρ^* que se utilizaron en el Capítulo 2. Equilibrio Líquido Vapor.

Para determinar este ajuste sólo se tuvieron en cuenta las relaciones pVT del polímero/s en equilibrio verdadero, es decir del estado fundido que corresponden a las ramas a la derecha de la temperatura T_g .

Los parámetros de la Ecuación de Estado que aparecen en la Tabla 3.3, se han determinado mediante un ajuste no lineal por mínimos cuadrados de los valores de la densidad experimental a la ec.(3,19), (Figuras 3.8 y 3.9). Como se puede observar el error promedio en el cálculo del volumen específico es de aproximadamente ± 0.001 cm^3/g , El máximo error obtenido es de 0.004 con el P4HS a 250C y $p=20\text{MPa}$.

Tabla 3.3. Parámetros característicos del ajuste de los datos experimentales de pVT del P4HS y de la mezcla P4HS + PVAC 50% a la ec. (3,19). Se incluyen los errores estadísticos de los parámetros y la desviación estándar del volumen específico calculado por el ajuste.

	$p^*(\text{MPa})$	$T^*(\text{K})$	$\rho^*(\text{g}/\text{cm}^3)$	$\sigma (\text{cm}^3/\text{g})$
P4HS ^a	460.7±10.5	768.4±3.9	1.244±0.002	0.0015
MEZCLA	492.0±9.7	725.3±2.9	1.231±0.001	0.0012

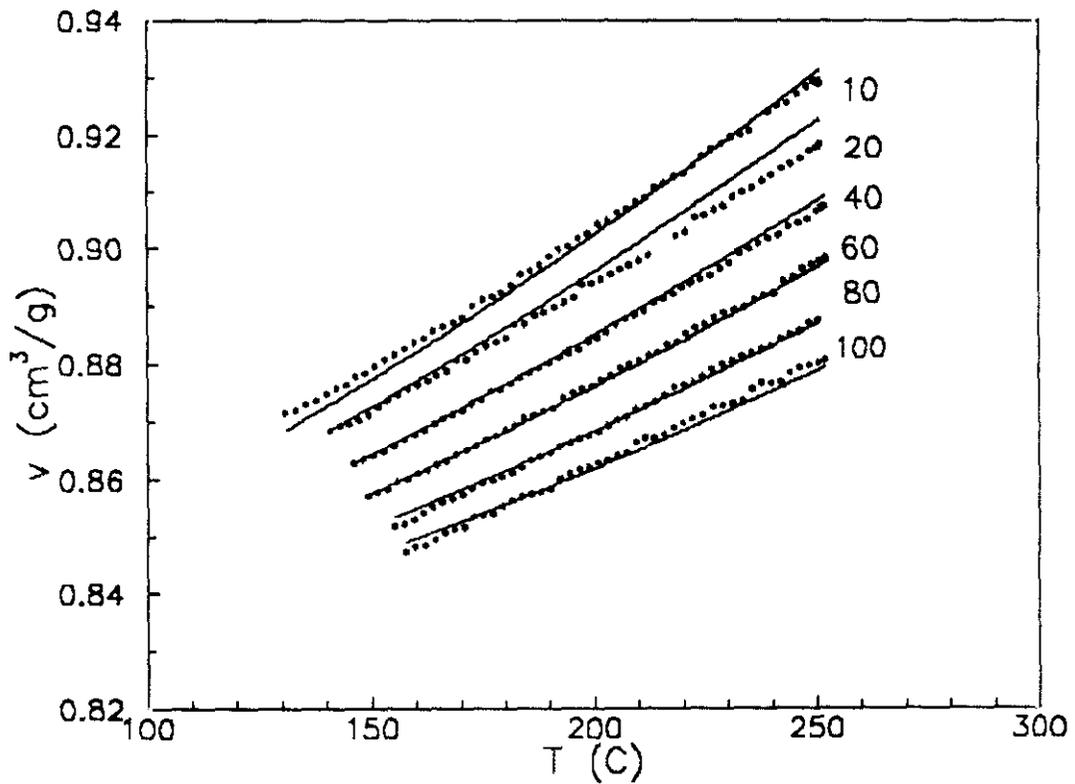


Figura 3.8. Valores obtenidos para el comportamiento pVT del P4HS mediante el modelo de Sánchez-Lacombe (líneas). Los símbolos representan los valores experimentales.

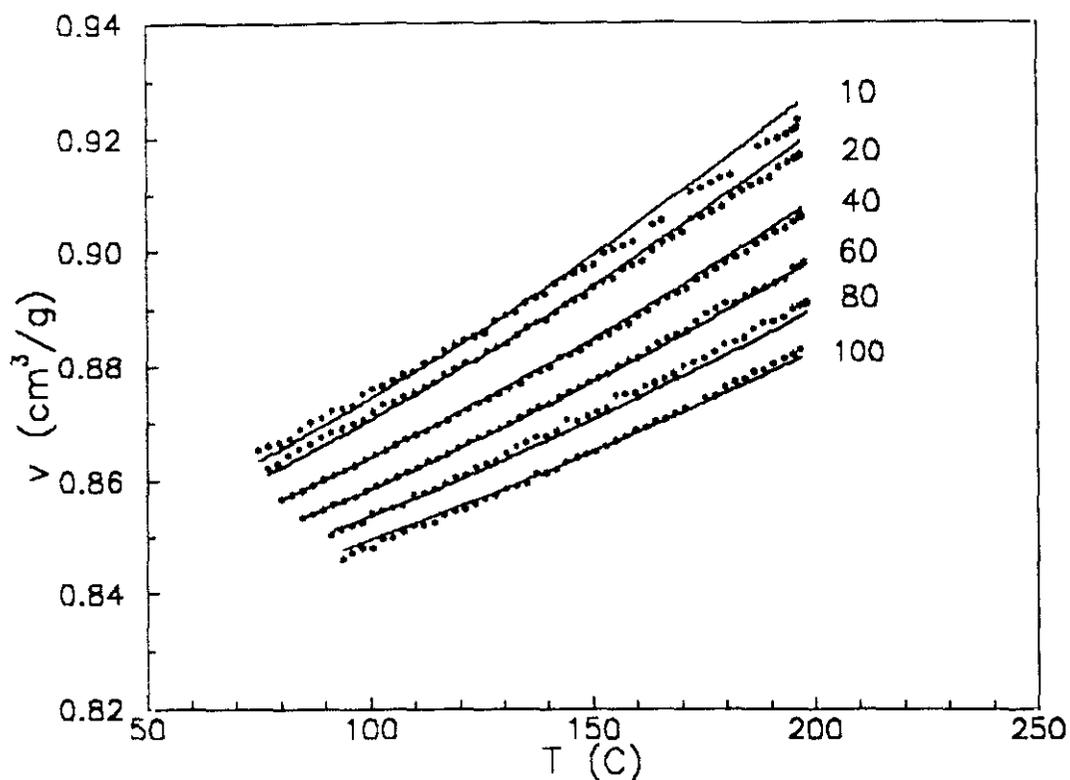


Figura 3.9. Valores obtenidos para el comportamiento pVT de la mezcla P4HS + PVAc 50% mediante el modelo de Sánchez-Lacombe (líneas). Los símbolos representan los valores experimentales.

Podemos concluir que este modelo correlaciona la densidad del polímero y la de la mezcla tan bien como otras ecuaciones más complicadas matemáticamente derivadas de modelos de celda modificados.

Por otro lado es posible calcular a partir de la presión característica una estimación del parámetro de interacción $RT\chi_{23}$ que caracterizaría la mezcla de los dos polímeros y que como vimos en el Capítulo 2. Equilibrio Líquido-Vapor (ver ec.2.63) se obtuvo a partir del ajuste de los datos de presión de vapor experimental del sistema ternario P4HS + PVAc + Acetona. Este parámetro escrito de esta manera es independiente de la presión, temperatura y de la proporción de los polímeros entre sí.

La relación entre los parámetros característicos de la mezcla P4HS + PVAc 50% y los de los polímeros puros (ver también Tabla 2.19) se puede expresar como³¹:

$$p^* = \phi_2 p_2^* + \phi_3 p_3^* - \phi_2 \phi_3 (RT\chi_{23}) \quad (3,20)$$

donde los subíndices 2 y 3 se refieren a los polímeros puros para mantener la equivalencia con la nomenclatura seguida en el Capítulo 2: Equilibrio Líquido-Vapor.

Sustituyendo los valores numéricos de la composición (50% en peso) y del parámetro p^* de la mezcla (Tabla 3.3) encontramos un valor de $RT\chi_{23} = -29 \text{ J/cm}^3$ que resulta ser negativo lo cual está de acuerdo con la existencia de una fuerte interacción específica entre ambos polímeros y además es un valor muy próximo al obtenido con el ajuste de los datos de presión de vapor del sistema ternario y que resulta ser: $RT\chi_{23} = -24.9 \text{ J/cm}^3$. Esto es un resultado excelente y que complementa los dos tipos de estudios con esta teoría, más cuando se considera el error transmitido alto que se comete cuando se determina $RT\chi_{23}$ a partir de los parámetros característicos y que en nuestro caso es de alrededor del 80%.

3.4.1.4. Ecuación de estado de Panayiotou y Sánchez.

Como explicamos más extensamente en el Capítulo 2. Equilibrio Líquido-Vapor, Panayiotou y Sánchez¹⁰ han desarrollado un formalismo basado en su anterior modelo de red con huecos²⁷ que pretende ser válido para sistemas en los que existan interacciones fuertes de enlaces de hidrógeno, tanto en estado líquido como en el gaseoso, mezclas de líquidos simples así como de polímeros. En su versión general el modelo es válido para sistemas de fluidos que contengan cualquier número y tipo de grupos capaces a priori de formar enlaces de hidrógeno. Se presta el énfasis en el número de posibles enlaces formados y no hace alusión a la existencia de asociados. La relativa sencillez del formalismo ha hecho que decidamos aplicarla a nuestro sistema sobre otras aproximaciones más difíciles de aplicar y que como el trabajo de Graf, Coleman y Painter¹¹ extienden semiempíricamente la idea de la asociación lineal consecutiva y que como vimos para el caso de redes, no se puede definir rigurosamente.

Como vimos en el Capítulo 2. Equilibrio Líquido-Vapor, la ecuación de estado mantiene la estructura de la ec.(3,19) sin más que sustituir r por \bar{r} donde

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{1}{r} - v_H \quad (3,21)$$

y v_H es la fracción de enlaces de hidrógeno del sistema y es la suma de las contribuciones posibles de cada tipo .

En el caso del P4HS puro existen las contribuciones de los enlaces formados por asociación del P4HS consigo mismo $v_H = v_{22}$ y que debemos ahora tener en cuenta.

Por otro lado la segunda condición de minimización de la función de partición de Gibbs con respecto a cada uno de los enlaces. ec.(2,83) permite escribir para el P4HS:

$$(Nd - N_{22})^2 = N_{22}N \bar{r} \exp\left(\frac{G_{22}^0}{RT}\right) \quad (3,22)$$

en donde $G_{22}^0 = E_{22}^0 + pV_{22}^0 - TS_{22}^0$. N_{22} es el número de enlaces de hidrógeno entre grupos OH en el sistema, unos actuando como dadores de protones otros actuando como aceptores. N es el número de moléculas y d el número de grupos OH por molécula. La solución significativa de esta ecuación cuadrática es:

$$rv_H = \frac{N_{22}}{N} = d - \frac{\sqrt{A(A+4d)} - A}{2} \quad (3,23)$$

en donde $A = \bar{r} \exp(G_{22}^0/RT)$.

A la hora de elegir los parámetros hemos utilizado los correspondientes al fenol y que se han determinado entre otros fluidos en modelos de asociados lineales que se consideran entidades moleculares reales con sus propias propiedades físicas.^{32,33,34} Las magnitudes físicas que se utilizaron para esta determinación fueron la presión de vapor, densidad y calores de vaporización. Estos parámetros se muestran en la Tabla 2.20. Éstos junto con los parámetros característicos del P4HS de la Tabla 3.3. permiten predecir el volumen específico con un error estándar de 0.0015 cm³/g como se observa en la Figura 3.10. Esto indica que no se consiguen mejoras apreciables de predicción con respecto al modelo de Sánchez y Lacombe.

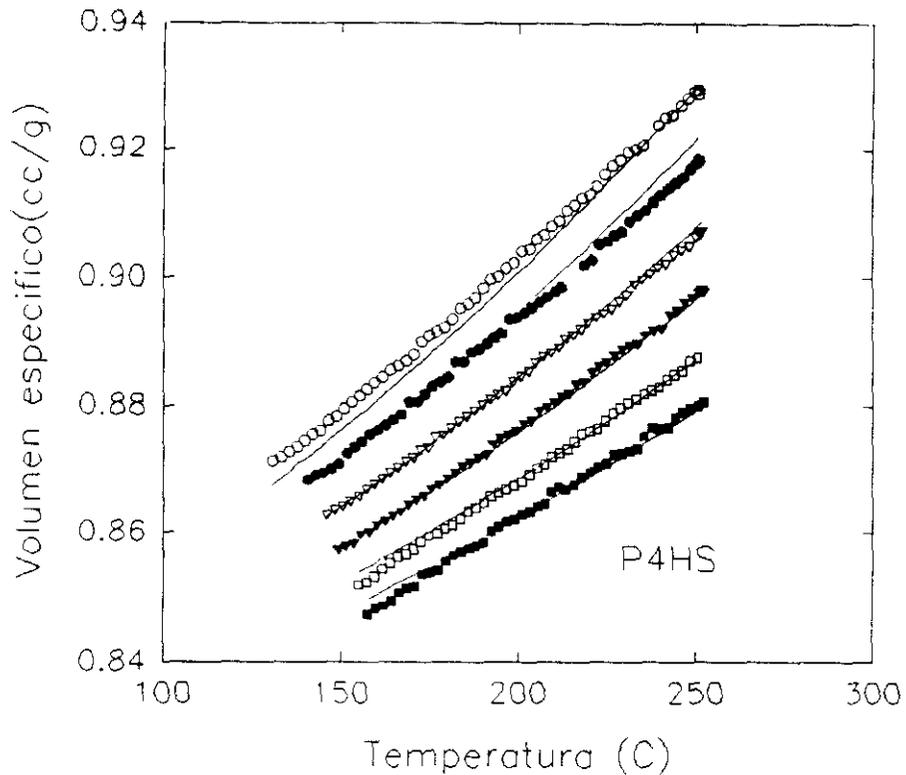


Figura 3.10. Volumen específico calculado (líneas) por el modelo de Panayiotou y Sánchez en función de la temperatura y de la presión. Los símbolos representan los valores experimentales.

Para el caso de la mezcla de los dos polímeros la ec.(3,21) debe tener en cuenta la existencia de nuevos grupos éster aceptores de protones: $v_H = v_{22} + v_{23}$. Llamando ahora a_3 al número de grupos éster por cada molécula de PVAc habrá dos condiciones de minimización correspondientes a los dos tipos de enlace de hidrógeno posibles.

$$(N_{2d} - N_{22} - N_{23}) (N_{2d} - N_{22}) = N_{22} N \tilde{r} \exp\left(\frac{G_{22}^0}{RT}\right) \quad (3,24a)$$

$$(N_{2d} - N_{22} - N_{23}) (N_{3a} - N_{23}) = N_{23} N \tilde{r} \exp\left(\frac{G_{23}^0}{RT}\right) \quad (3,25a)$$

sistema de dos ecuaciones cuadráticas acopladas con dos incógnitas N_{22} y N_{23} . Puede resolverse numéricamente reescribiendo:

$$rV_{22} = \frac{N_{22}}{N} = \frac{2dx_2 + A_{22} - rV_{23} - \sqrt{(2dx_2 + A_{22} - rV_{23})^2 - 4dx_2(dx_2 - rV_{23})}}{2} \quad (3.26)$$

$$rV_{23} = \frac{N_{23}}{N} = \frac{dx_2 + ax_3 + A_{23} - rV_{22} - \sqrt{(dx_2 + ax_3 + A_{23} - rV_{22})^2 - 4ax_3(dx_2 - rV_{22})}}{2} \quad (3.27)$$

en donde $A_{22} = \tilde{r} \exp(G_{22}^0 / RT)$, $A_{23} = \tilde{r} \exp(G_{23}^0 / RT)$ y $x_2 = 1 - x_3$ la fracción molar.

Para resolver el sistema suponemos un valor de prueba para v_{23} y se usa en la ec.(3.26) para estimar un primer valor para v_{22} que es posteriormente usado en la ec.(3.27) para de nuevo calcular v_{23} . Este algoritmo se repite hasta obtener la precisión deseada.

Se ajustaron los datos experimentales de la mezcla para determinar los parámetros, obteniendo diversos conjuntos de parámetros para el enlace hidroxilo - éster con resultados predictivos semejantes. Esto puede estar debido a que el cambio de volumen por el enlace de hidrógeno no contribuye apreciablemente al volumen específico de la mezcla. Se eligieron los de la Tabla 2.20 ya que predicen adecuadamente la presión de vapor a 298 K de la composición más rica en P4HS del sistema ternario estudiado en el Capítulo 2. Equilibrio Líquido-Vapor. Los resultados se presentan en la Figura 3.11. El error estándar es de $\sigma = 0.0034 \text{ cm}^3/\text{g}$ y las desviaciones son apreciables con respecto a la precisión de las medidas a $t > 150^\circ\text{C}$ y $p < 40 \text{ MPa}$ llegando a $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ cuando $t \approx 200^\circ\text{C}$ y $p = 10 \text{ MPa}$.

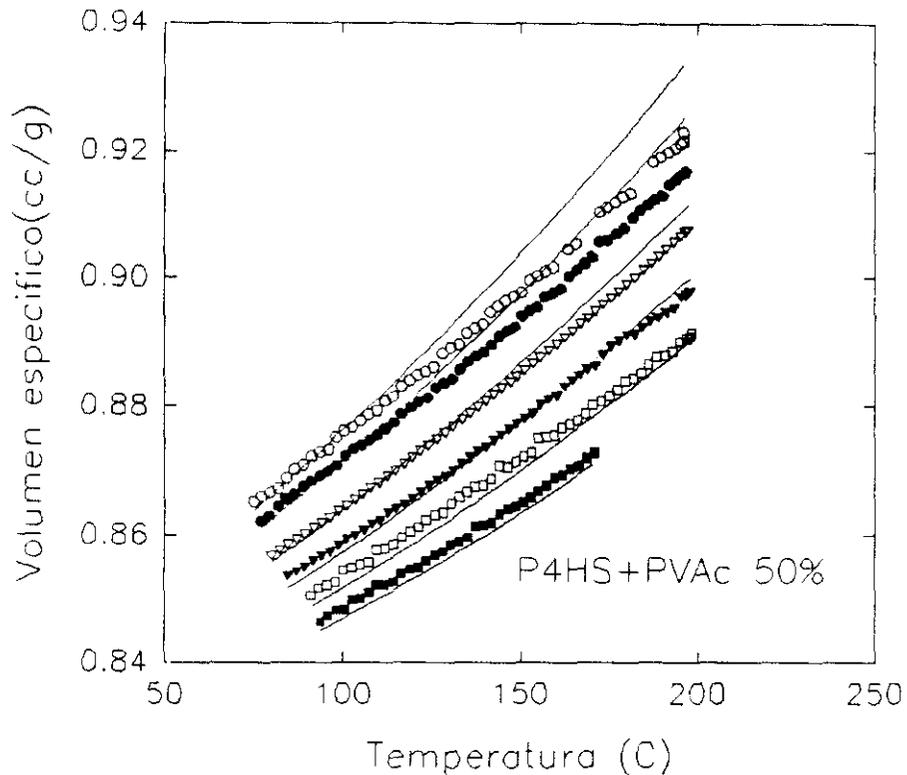


Figura 3.11. Volumen específico calculado (líneas) por el modelo de Panayiotou y Sánchez en función de la temperatura y de la presión para la mezcla compatible P4HS + PVAc 50%. Los símbolos representan los valores experimentales.

Para este sistema los únicos parámetros conocidos eran para la interacción hidroxilo- hidroxilo. Es posible que para la mezcla los datos dilatométricos pVT no sean suficiente para estimar la interacción hidroxilo - éster. Un ajuste por mínimos cuadrados no puede dar una estimación única dentro de unos límites de confianza apropiados. Aunque se utilicen datos del Capítulo 2. Equilibrio Líquido-Vapor, es posible que el conjunto usado no sea el mejor y se debe tener precaución si se quieren utilizar en otros sistemas con el mismo tipo de interacción.

Por otro lado un conocimiento de estos parámetros a partir de datos bibliográficos o de experimentos, permitiría una estimación de las contribuciones físicas y químicas a las diversas propiedades termodinámicas de mezclas.

3.4.2. Estudio de la zona vítrea y de transición.

Ya hemos comentado que la zona vítrea de un polímero no está en equilibrio, sino que hay que tener en cuenta la historia de obtención del polímero. Los modelos de equilibrio para la T_g consideran que ésta es la manifestación de una transición de segundo orden que por razones cinéticas no se ve. Si así fuera se debían poder aplicar las ecuaciones de Ehrenfest en ese punto.

3.4.2.1. Ecuación empírica de Tait.

Para poder de nuevo tener una expresión cómoda matemática hemos ajustado la zona vítrea a la ecuación de Tait ec.(3,8) de igual forma que lo hicimos anteriormente.

Hemos supuesto un comportamiento lineal del volumen con la temperatura a presión atmosférica en este caso.

$$v(0,t) = a_0 + a_1 t \quad (3,28)$$

y junto con la expresión del parámetro de Tait ec.(3,9) hemos obtenido los resultados de la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Parámetros para el ajuste empírico de la ecuación de Tait y que describen el comportamiento pVT del polímero amorfo. σ representa la desviación estándar del ajuste.

	P4HS	MEZCLA
Estado vítreo:		
B_0 / MPa	355	454
B_1 / C ⁻¹	3.4 10 ⁻³	4.5 10 ⁻³
a_0 / cm ³ g ⁻¹	0.8550	0.8554
a_1 / cm ³ g ⁻¹ C ⁻¹	1.41 10 ⁻⁴	1.36 10 ⁻³
σ / cm ³ g ⁻¹	6.2 10 ⁻⁴	3.9 10 ⁻⁴

La ecuación de Tait permite extrapolar el comportamiento pVT a presión atmosférica. De esta forma es posible utilizar el valor del calor de fusión de la transición vítrea que se ha obtenido en los experimentos de DSC a esa presión y que necesitaremos más adelante .

3.4.2.2. Aplicación de las Ecuaciones de Ehrenfest a la Transición vítrea

Cuando dos fases termodinámicas están separadas por una transición tal que la función de Gibbs y sus primeras derivadas (volumen, entropía) son continuas, pero las derivadas segundas (coeficiente de expansión isobárica, compresibilidad, calor específico) son discontinuas; se dice que dicha transición es de segundo orden según la clasificación de Ehrenfest. En un sistema donde las variables de estado de cada fase son presión y temperatura, se debe cumplir a lo largo de la línea de transición de segundo orden $T_E(p)^{35}$:

$$\frac{dT_E}{dp} = \frac{\kappa_2 - \kappa_1}{\alpha_2 - \alpha_1} = \frac{\Delta\kappa}{\Delta\alpha} \quad (3,29)$$

donde los subíndices 1 y 2 denotan las dos fases.

La temperatura de transición vítrea no es estrictamente una transición de segundo orden en el sentido de Ehrenfest, aunque no haya calor latente o una discontinuidad en el volumen. La diferencia estriba en que la fase de más baja temperatura, el estado vítreo, no depende exclusivamente de la presión y de la temperatura, sino también de la velocidad de enfriamiento y de la presión bajo la cual se efectúa la transición, ya que se trata de un estado de no equilibrio.

Se han propuesto relaciones parecidas a las de Ehrenfest para la temperatura de transición vítrea usando el concepto de parámetros de orden. Un parámetro de orden caracteriza el estado de orden de un sistema. Para un líquido en equilibrio (como un polímero fundido) se determinan en función de la p y T minimizando la energía libre de Helmholtz; mientras que en el estado vítreo adquieren valores constantes iguales a los del líquido en equilibrio en el punto de transición. Por tanto polímeros en estado

vítreo formados bajo diferentes condiciones pueden diferir en el valor o valores de los parámetros de orden "congelados".

Para un sistema con un parámetro de orden único z , Meixner³⁶ y Davies y Jones³⁷ han deducido las siguientes relaciones:

$$\left(\frac{\partial T_g}{\partial p}\right)_z = \frac{\Delta\kappa}{\Delta\alpha} \quad (3,30)$$

$$\left(\frac{\partial T_g}{\partial p}\right)_z = T_{g,v} \frac{\Delta\alpha}{\Delta C_p} \quad (3,31)$$

En estas ecuaciones las derivadas que definen κ , α y C_p en el estado vítreo deben calcularse a z constante, siendo z el parámetro de orden.

Se puede aplicar la ec.(3,30) a los datos de nuestro sistema:

$$\frac{dT_g}{dp} = \frac{\kappa_l - \kappa_g}{\alpha_l - \alpha_g} = \frac{\Delta\kappa}{\Delta\alpha} \quad (3,32)$$

en donde los subíndices l y g se refieren al polímero fundido y en estado vítreo. Si T_g se define como la temperatura de transición obtenida por la intersección de las curvas pVT del polímero en estado vítreo y en estado fundido (es decir, la línea A en la las Figuras 3.3 y 3.4, y si las derivadas α y κ se calculan a partir de esos datos experimentales,^{38,39,44} la ec.(3,32) es simplemente una identidad geométrica y se debe cumplir dentro del error experimental de los datos. Por otro lado α_g y κ_g representan en nuestro caso valores termodinámicos ya que las relaciones pVT representan un único estado vítreo.

Se puede comprobar a partir de las ec.(3,30) y (3,31):

$$\frac{dT_g}{dp} = T_{g,v} \frac{\Delta\alpha}{\Delta C_p} \quad (3,33)$$

en donde ΔC_p es la variación de calor específico con la T_g . Si se cumple esta ecuación, la relación Prigogine - Defay⁴⁰:

$$r = \frac{\Delta\kappa \Delta C_p}{T_g v_g (\Delta\alpha)^2} \cong 1 \quad (3,34)$$

cuando se considera un único parámetro de orden.

Puesto que ΔC_p se ha calculado con las medidas de DSC. (ver Capítulo 4. Medidas de DSC) y estas se hicieron a presión atmosférica los calculos anteriores se deben realizar extrapolando los datos obtenidos de pVT a presión atmosférica. Esto resulta relativamente fácil usando el ajuste obtenido a la ec.(3,8).

Utilizando los coeficientes apropiados de la Tabla 3.2 se puede obtener $\Delta\kappa = \kappa_l - \kappa_g$ a $T = T_g$ y a varias presiones a partir de la ec.(3,12) .

Para el cálculo de α utilizamos la ec.(3,15) y donde particularizando en la T_g y utilizando los parámetros de la Tabla 3.2 se puede, de la misma manera, obtener $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$ a cada presión.

Un resumen de los resultados se presenta en la Tabla 3.5. La determinación de estas magnitudes conlleva errores, los más importantes son de $\pm 20\%$ en $\Delta\kappa$, y $\pm 10\%$ en $\Delta\alpha$. Estas incertidumbres junto con el error de $\pm 13\%$ de ΔC_p conlleva un error al calcular la relación de Prigogine-Defay;^{41,42} en nuestro caso este puede ser de hasta el 50%.

En la Tabla 3.6 se presentan los resultados de los calculos anteriores a presión atmosférica. Este cálculo es sencillo a partir de la ecuación de Tait:

$$\alpha_0 = \frac{a_1}{a_0 + a_1 t} \quad (\text{estado amorfo, } t \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad (3,35)$$

Se observa que la identidad geométrica, ec.(3,32), se cumple dentro del error experimental. La relación de Prigogine-Defay se podría considerar la unidad en los dos casos. Otros autores han obtenido valores unitarios^{42,43} y también mayores que la unidad⁴⁴; éstos utilizan valores de ΔC_p de procedencia externa y podría influir en estas discrepancias.

Tabla 3.5. Valores experimentales de los parámetros de transición en función de la presión.

p /MPa	T _g /K	v _g /cm ³ g ⁻¹	10 ⁴ α _l /K ⁻¹	10 ⁴ α _g /K ⁻¹	10 ⁴ Δα /K ⁻¹	10 ⁴ κ _l /MPa ⁻¹	10 ⁴ κ _g /MPa ⁻¹	10 ⁴ Δκ /MPa ⁻¹	Δκ/Δα /K MPa ⁻¹
P4HS									
10	400	0.868	5.03	1.48	3.55	5.00	3.81	1.19	0.33
20	410	0.866	4.88	1.36	3.52	4.81	3.71	1.10	0.31
40	417	0.861	4.60	1.13	3.48	4.47	3.51	0.96	0.27
60	422	0.856	4.37	0.92	3.45	4.18	3.34	0.84	0.24
80	427	0.851	4.17	0.74	3.44	3.93	3.18	0.75	0.22
100	430	0.846	4.00	0.57	3.43	3.70	3.03	0.67	0.19
P4HS+PVAc 50%									
10	343	0.863	4.86	1.45	3.41	3.70	2.64	1.06	0.31
20	346	0.859	4.74	1.33	3.41	3.60	2.60	1.00	0.29
40	353	0.857	4.52	1.11	3.41	3.41	2.52	0.89	0.26
60	357	0.853	4.33	0.90	3.43	3.24	2.45	0.80	0.23
80	359	0.849	4.15	0.70	3.45	3.09	2.37	0.72	0.20
100	366	0.846	4.00	0.51	3.48	2.96	2.30	0.65	0.19

En la misma Tabla 3.6 se incluyen los valores correspondientes para el PVAc y que fueron obtenidos por McKinney y Goldstein.³⁹ Puede observarse que dentro de la incertidumbre experimental $r = 1$ para nuestros sistemas.

También es posible comprobar la validez de la relación de Simha-Boyer⁴⁵:

$$\Delta\alpha T_g \approx \text{constante} = 0.113 \pm 0.2 \quad (3,36)$$

que parece cumplirse en un gran número de sistemas, excepto algunas disoluciones acuosas; los valores aparecen también en la Tabla 3.6 resultando estar de acuerdo con la ec.(3,36) aunque el P4HS se encuentra en el límite. Esta relación se basa en el concepto de que la transición T_g ocurre en un valor constante del volumen libre de cada polímero. Mas adelante se supone que la expansividades térmicas del polímero

vítreo y el (extrapolado) polímero fundido entre la T_g y el cero absoluto absoluto son constantes. Dentro del error experimental se pueden considerar que esta relación se cumple. Sin embargo considerando que T_g aumenta con p y $\Delta\alpha$ permanece casi constante para ambos sistemas, $T_g\Delta\alpha$ aumentará con la presión y dejará de cumplirse la ecuación (3,36).

Tabla 3.6. Evaluación de las Ecuaciones de Ehrenfest, cálculo de la relación Prigogine-Defay a $p=0$ para el polímero P4HS y la mezcla P4HS+PVAc 50%. Los valores correspondientes al PVAc se han tomado de la referencia 39.

	P4HS	MEZCLA	PVAc
T_g (K)	401	341	304
v_g (cm ³ /g)	0.8707	0.8640	0.8431
$\Delta\alpha \times 10^4$ (K ⁻¹)	3.59	3.43	4.322
$\Delta\kappa \times 10^4$ (MPa ⁻¹)	1.29	1.13	2.085
ΔC_p (MPa cm ³ g ⁻¹)	0.42	0.38	—
dT_g/dp (K MPa ⁻¹)	0.32	0.25	0.20
$\Delta\kappa/\Delta\alpha$ (K MPa ⁻¹)	0.36	0.33	0.482
$T_g v_g \Delta\alpha/\Delta C_p$ (K MPa ⁻¹)	0.29	0.26	—
$r = \Delta\kappa \Delta C_p / T_g v_g (\Delta\alpha)^2$	1.2	1.3	—
$T_g \Delta\alpha$	0.14	0.12	0.13

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ T. Boublik, I. Nezbeda y K. Hlavaty. "Statistical Thermodynamics of Simple Liquids and Their Mixtures". Elsevier. Amsterdam. 1980.
- ² D. Henderson, en "Equations of State in Engineering and Research, K.C. Chao y R.L. Robinson, Eds., Adv. Chem. Ser. N° 182. Am. Chem. Soc., Washington DC, 1979
- ³ S.I. Sandler, *Fluid Phase Eq.* 1985, **19**, 233.
- ⁴ C.H. Chien, R.A. Greenkorn y K.C. Chao, *A.I. Ch. E.J.* 1983, **29**, 560.
- ⁵ U. Deiters, *Chem. Eng. Sci.* 1981, **36**, 1139.
- ⁶ P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, **87**, 1833.
- ⁷ H.E. Stanley, "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Oxford Univ. Press. Londres, 1971.
- ⁸ S.K. Kumar, U.W. Suter y R.C. Reid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, **26**, 2532.
- ⁹ B.C. Elkin, Tesis Doctoral. Univ. de Pennsylvania, 1984.
- ¹⁰ C. Panayiotou y I.C. Sánchez. *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 10090.
- ¹¹ J.F. Graf, M.M. Coleman y P.C. Painter. *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 6710.
- ¹² P. Zoller. *J. Polym. Sci.* 1982, **20**, 1453.
- ¹³ P. Zoller, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, **22**, 633.
- ¹⁴ P. Zoller y P. Bolli, *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1988, **B18**, 555.
- ¹⁵ © 1988 GNOMIX RESEARCH, 3809 Birchwood Drive, Boulder, Colorado 80302, EEUU.
- ¹⁶ A. Quach y R. Simha. *J. Appl. Phys.* 1971, **42**, 4592.
- ¹⁷ P. Zoller, P. Bolli, V. Pahud y H. Ackermann. *Rev. Sci. Instrum.* 1976, **47**, 948.
- ¹⁸ T. Takagi y H. Teranishi. *Int. J. Thermodyn.* 1985, **6**, 451.
- ¹⁹ Carnazzi. *Nuovo Cimento*, 1903, **5**, 180.
- ²⁰ R.K. Jain y R. Simha, *Macromolecules*, 1980, **13**, 1501
- ²¹ W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky y W.T. Vetterling. "Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing". Cambridge Univ. Press. 1989.
- ²² J.E. McKinney y R. Simha. *Macromolecules*. 1974, **7**, 894.
- ²³ "Polymer Handbook", J. Brandrup, E.M. Immergut. Eds. Wiley-Interscience, New York, 1975.
- ²⁴ R. Simha y T. Somcynsky, *Macromolecules*, 1969, **2**, 342.
- ²⁵ T. Somcynsky y R. Simha, *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**, 4545.
- ²⁶ T. Nose, *Polym. J.*, 1971, **2**, 124.
- ²⁷ I. C. Sánchez, R.H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 2352
- ²⁸ S. Beret y J.M. Prausnitz, *Macromolecules*, 1975, **8**, 878.
- ²⁹ I.C. Sánchez y R.H. Lacombe, *Macromolecules*, 1978, **11**, 1145.
- ³⁰ I. Prigogine, "The Molecular Theory of Solutions", capítulo XVI, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1957.
- ³¹ I.C. Sánchez, "Encyclopedia of Physical Science and Technology". Vol. 11, Academic Press, New York, 1987, p. 1.
- ³² C. Panayiotou, *J. Phys. Chem.* 1988, **92**, 2960.
- ³³ C. Panayiotou, *Fluid Phase Equil.* 1990, **56**, 171.
- ³⁴ C. Panayiotou, *J. Solution Chem.* 1991, **20**, 97.

- ³⁵ J. Berry, S. Rice, J. Ross, "Physical Chemistry", Wiley, New York, 1980.
- ³⁶ J. Meixner, C.R.Acad.Sci. (Paris), 1952, 432
- ³⁷ R.O. Davies y G.O. Jones, Adv. Phys., 1953, 2, 370.
- ³⁸ G. Rehage y H. Breuer, J. Polym. Sci. C, 1967, 16, 2299.
- ³⁹ J. E. McKinney y M. Goldstein, J. Res. Natl. Bur. Stand. (US), 1974, 78A, 331.
- ⁴⁰ I. Prigogine y R. Defay, Chemical Thermodynamics, Longmans, Green & Co., New York, 1954.
- ⁴¹ P. Zoller, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 1978, 16, 1261
- ⁴² H. J. Oels y G. Rehage, Macromolecules, 1977, 10, 1036
- ⁴³ H. Breuer y B. Rehage, Kolloid Z. Z. Polym., 1967, 216-217, 159.
- ⁴⁴ G. Gee, Polymer, 1966, 7, 177.
- ⁴⁵ R. Simha y R. F. Boyer, J. Chem. Phys., 1962, 37, 1003.

Capítulo 4
CALORIMETRÍA
DIFERENCIAL DE BARRIDO

4.1. INTRODUCCIÓN.

Como hemos visto en el capítulo anterior, los sistemas poliméricos estudiados presentan una transición vítrea a temperaturas próximas a la ambiental. Iniciaremos aquí el estudio de dicha transición, comenzando por caracterizar la dependencia de la temperatura de transición con la composición del *blend*.

Cuando a una muestra vítrea se somete a un aumento progresivo de la temperatura calentando hasta temperaturas por encima de la T_g se observan cambios bruscos en varias propiedades que ayudan a localizar el valor de la T_g . Ya hemos comentado el volumen específico; sin embargo el método más ampliamente utilizado por su accesibilidad y sencillez es la calorimetría diferencial de barrido (DSC)^{1,2}.

Mediante esta técnica, el criterio de miscibilidad se establece por la determinación de la T_g de los dos polímeros puros y de la propia mezcla en sí. Si dicha temperatura es única e intermedia entre los valores correspondientes a los polímeros puros, el sistema se considera compatible o miscible. Si, por el contrario, encontramos dos temperaturas coincidentes con los de los componentes puros o bien, dos valores intermedios entre los dos correspondientes a los componentes puros, el sistema se considera inmisible o parcialmente inmisible respectivamente.

Una de las limitaciones que presenta esta técnica es que para obtener resultados con ciertas garantías de fiabilidad, se requiere que los valores de T_g de los componentes puros difieran en al menos 20°C. Además, la T_g como magnitud macroscópica que es, nos garantiza que el sistema es miscible a nivel de los entornos de cadena que sufren cambios (aumento de la movilidad segmental) al producirse la transición. Se ha estimado el valor de 150 Å como longitud segmental asociada a una transición vítrea.³

La propiedad que interesa es la capacidad calorífica. Ésta sufre un cambio cuando la temperatura alcanza la T_g como vemos en la Figura 4.1.

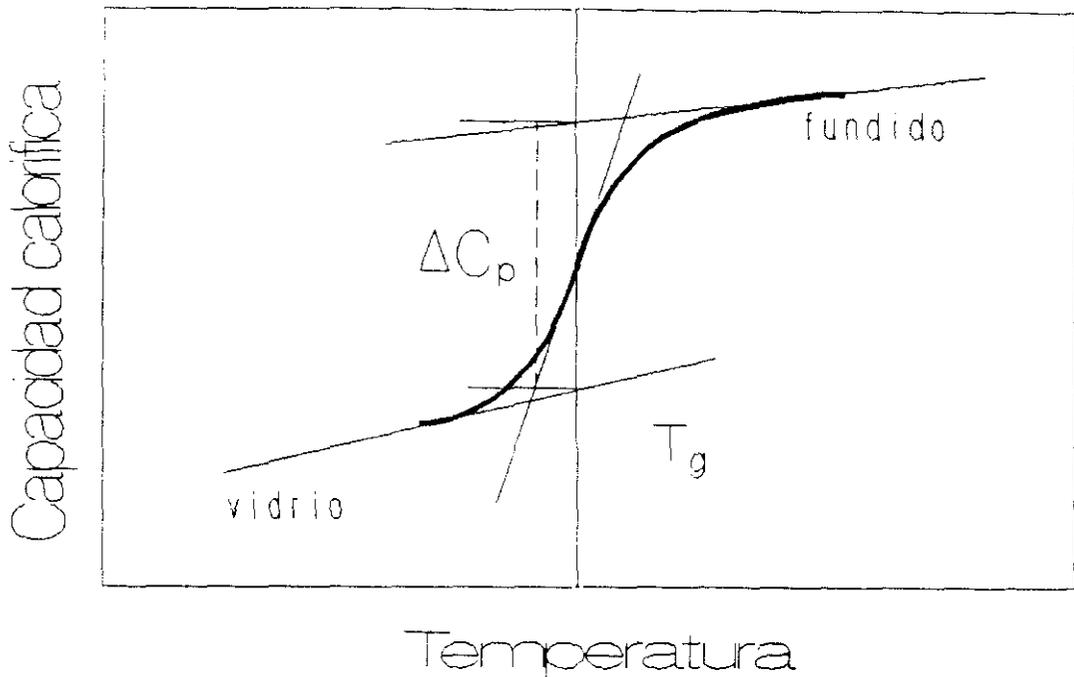


Figura 4.1. Esquema del cambio que sufre la capacidad calorífica en la zona de transición vítrea. Como vemos no es un salto discreto.

La capacidad calorífica, como el volumen específico están relacionadas con las derivadas segundas de la energía libre de Gibbs:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (4,1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V \quad (4,2)$$

siendo S la entropía, p la presión V el volumen y α el coeficiente de expansión isobárica.

La Figura 4.2 ilustra claramente que el comportamiento observado depende de la historia de la muestra, como corresponde a un estado de no equilibrio (se ha sugerido^{4,5} que existe una verdadera T_g termodinámica a tiempos infinitos que teóricamente se estima debe estar unos 50 grados por debajo de las obtenidas normalmente). Se consideran cuatro situaciones distintas: La muestra se somete a calentamiento y enfriamiento rápido (1), lento (2), calentamiento rápido y

enfriamiento lento (1') y calentamiento lento y enfriamiento rápido (2'). Los tratamientos 1 y 2 dan valores T_{g1} y T_{g2} extremos sin fenómenos de histéresis. los tratamientos 1' y 2' dan valores intermedios entre los valores anteriores.

En la práctica lo que se suele hacer es elegir unas condiciones de trabajo fijas, de manera que los resultados obtenidos puedan ser comparados entre sí.

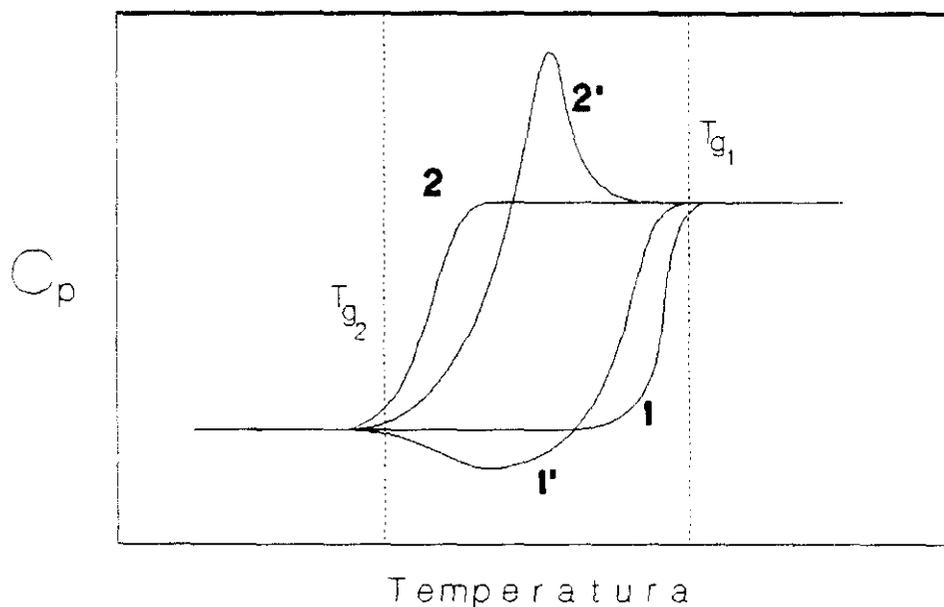


Figura 4.2. Dependencia de la capacidad calorífica (o de los coeficientes de expansión α y compresibilidad κ) con la velocidad de calentamiento y enfriamiento en la zona de la transición vítrea. Ver texto.

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1. Descripción y manejo del equipo.

El equipo utilizado de DSC es un Perkin-Elmer DSC-4, que consta de:

- 1.-Unidad de medida: donde se encuentran los calefactores que van conectados a la purga de los gases, con un manómetro que regula la presión de entrada de nitrógeno con 1 bar de precisión. Asimismo, esta unidad puede conectarse al sistema de frío "Cryoson" que bombea nitrógeno líquido y permite trabajar a temperaturas bajas. Se ha diseñado para la unidad de medida una cámara de metacrilato para aislarla del exterior y evitar condensaciones de agua cuando se trabaja a temperaturas inferiores de 0°C.
- 2.-Controlador de los calefactores de medida: con él se fijan y regulan las condiciones de medida como velocidad de barrido, intervalo de temperaturas, temperatura de carga, etc.
- 3.-Estación de datos con interfase: donde se recogen los datos medidos y se elaboran los resultados.
- 4.-Registro gráfico.

En la Figura 4.3 se muestra un esquema de dicho equipo. al igual que en cualquier equipo de DSC los cambios de calor que se producen cuando tiene lugar una fusión, transición vítrea o reacción química, etc., se determinan midiendo el flujo de calor diferencial requerido para mantener una muestra de material y una referencia inerte a la misma temperatura. esta temperatura se consigue programando el equipo en un intervalo de temperaturas fijado por una temperatura mínima T_{\min} , y una

temperatura máxima $T_{m\acute{a}x}$. El equipo recorre el intervalo desde T_{min} a $T_{m\acute{a}x}$ aumentando linealmente la temperatura a una velocidad de barrido, Φ ($^{\circ}C/min$) preestablecida.

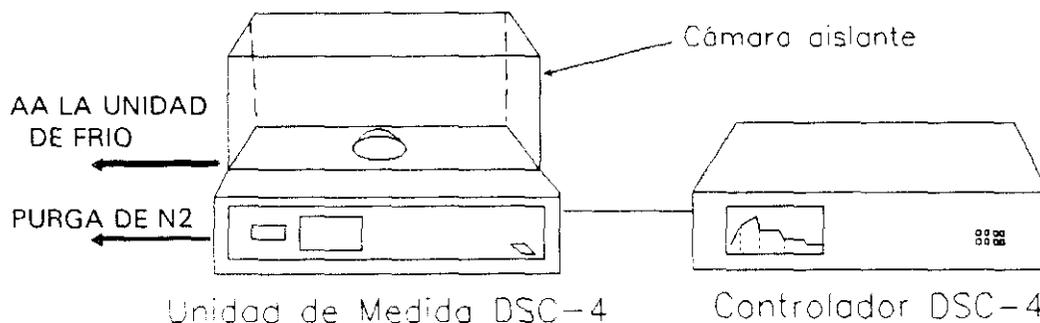


Figura 4.3. Esquema de los dispositivos del Analizador Diferencial de barrido Perquin- Elmer DSC-4.

Un esquema de los dos calefactores individuales, el que contiene la muestra S, y el que contiene la referencia R, se muestra en la Figura 4.4. En el momento de realizar la medida, en el calefactor S se coloca la muestra de interés, dispuesta en una cápsula de aluminio de $50\mu l$ con orificios que permiten la evacuación al exterior de posibles vapores emitidos por la muestra; y en el calefactor R se coloca como referencia una cápsula de aluminio idéntica a la que contiene la muestra, pero vacía.

En la Figura 4.5 mostramos un esquema de los bucles de control de temperatura del equipo de DSC. Como se observa en la misma, una de estos bucles controla la temperatura media de forma que la temperatura de la muestra y de la referencia aumenta a una velocidad predeterminada. El segundo bucle tiene como función asegurar que si se produce una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (debido a una transformación endotérmica o exotérmica en la muestra), se modifique la potencia de entrada a fin de eliminar esa diferencia. La señal producida, proporcional a la diferencia de calor de entrada a la muestra y a la referencia dH/dt se registra en el termograma frente a la temperatura media de la muestra y de la referencia.

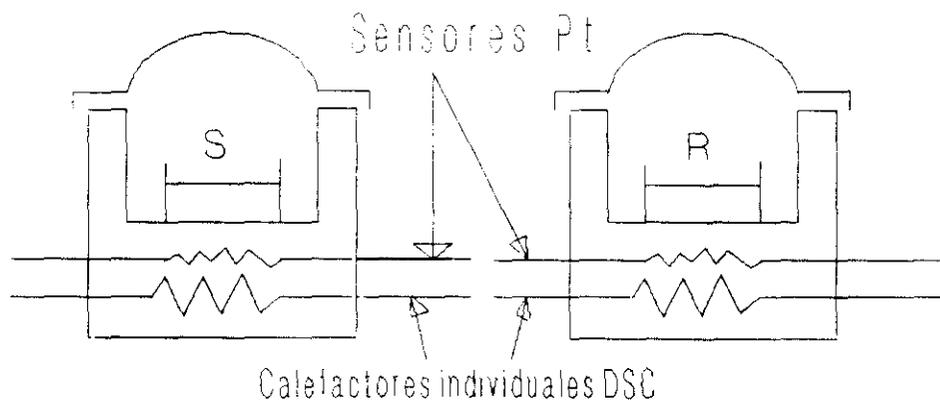


Figura 4.4. Esquema de los calefactores individuales del DSC-4. Se pueden observar las dos cápsulas con la muestra (S) y la referencia (R)

El equipo DSC-4 utilizado proporciona una sensibilidad máxima de 0.3 mcal/s y el intervalo de temperatura de medida es de -40 a 200°C. Las medidas llevadas a cabo en el equipo se han realizado en atmósfera de nitrógeno seco.

4.2.2. Calibrado

Antes de realizar medida alguna debe calibrarse el calorímetro, determinándose la escala de temperaturas y la dH/dt con exactitud. Para ello se suelen utilizar patrones que habitualmente son metales de alta pureza con entalpías de fusión conocidas. El

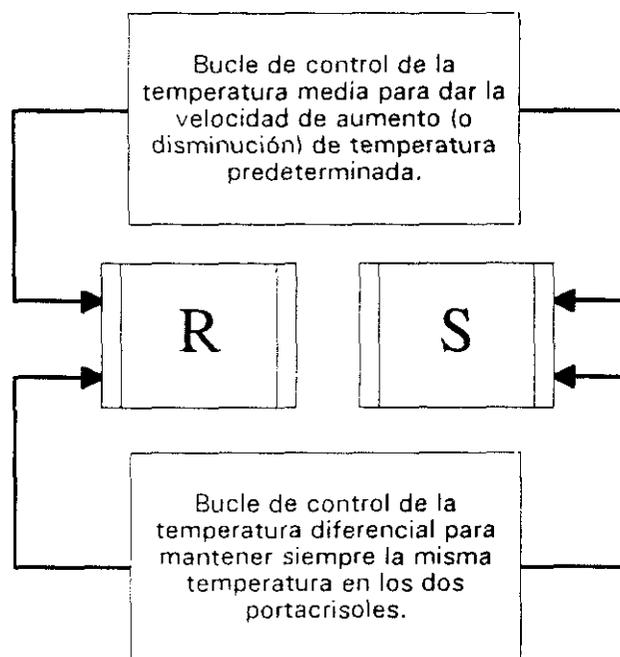


Figura 4.5. Bucles de control del DSC-4.

más utilizado, y el que se ha empleado en nuestro caso ha sido el *indio* con una variación de entalpía de fusión $\Delta H_f = 6.80$ cal/g y $T_f = 156^\circ\text{C}$, un ejemplo se muestra en la Figura 4.6.

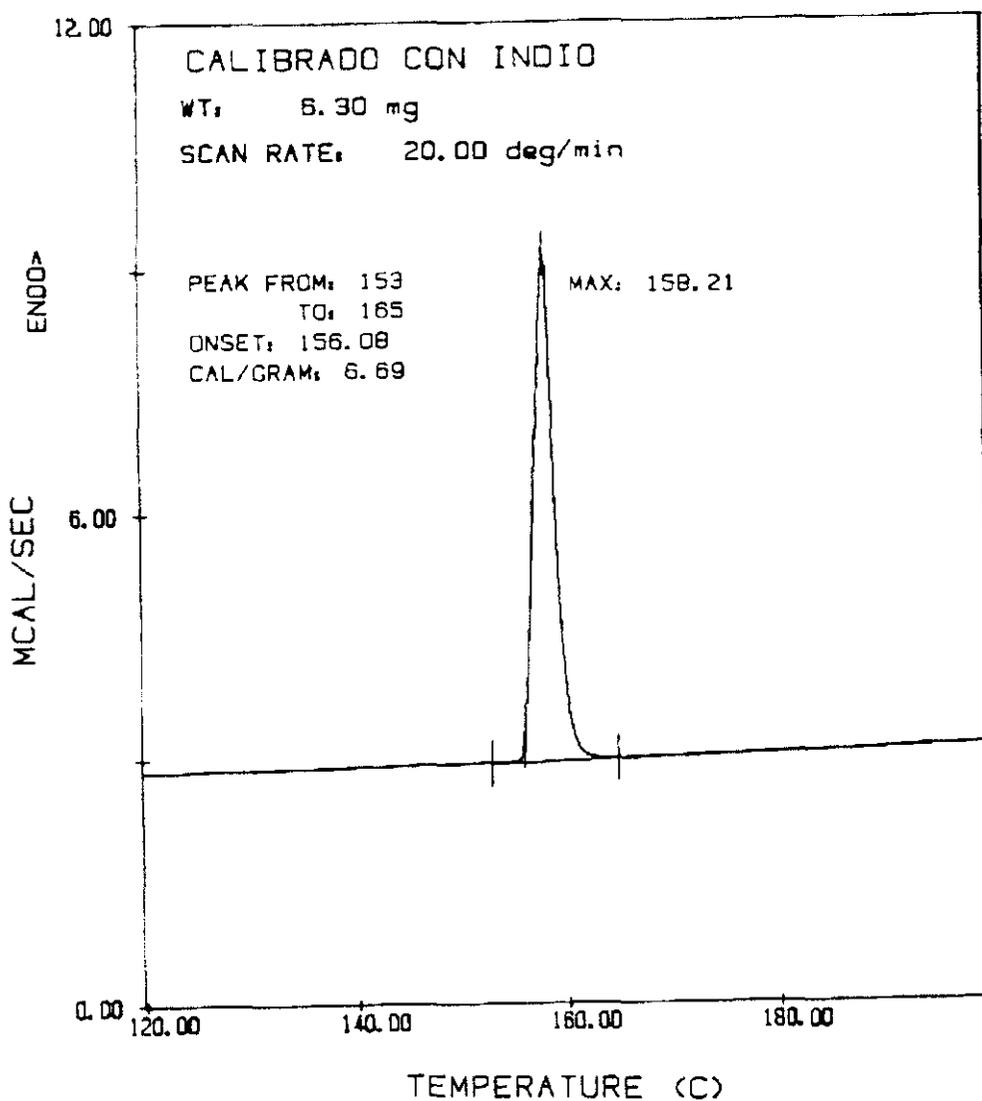


Figura 4.6. Calibración del DSC con indio. La entalpía de fusión es 6.69 comparada con la de 6.80 cal/g bibliográfica.

El primer paso para realizar el calibrado, es conseguir una buena línea base, lo cual se lleva a cabo obteniendo un termograma con los dos calefactores sin cápsulas. en el caso de que sea necesario un ajuste de la línea base, el equipo posee dos potenciómetros que permiten ajustar la pendiente y hacer desaparecer la curvatura.

4.2.3. Sustancias.

Se ha utilizado P4HS y PVAc de varios pesos moleculares y que ya fueron descritos en el Capítulo 2. Equilibrio Líquido-Vapor.

Para los sistemas P4HS (30000) + PVAc (90000) y P4HS (1500) + PVAc (90000) se han preparado mezclas que cubren todo el intervalo de composición, por evaporación de las disoluciones respectivas en un disolvente común, utilizándose el disolvente acetona purísima.

Para obtener las mezclas binarias se ha partido de 25 ml de disolución madre (3%) de cada polímero; se han mezclado en un vaso de precipitados los volúmenes adecuados de cada una de las disoluciones de polímeros, para obtener la composición de la mezcla de polímeros deseada formando un volumen total de 5 ml; se homogeneiza y se extiende sobre un vidrio de reloj cubierto con un cristalizador para retardar la evaporación durante 1 día; a continuación se seca a vacío, sin calor cinco días; finalmente durante diez días continúa el proceso en estufa de vacío a 60°C.

4.2.4. Tratamiento térmico.

Una vez obtenidas las mezclas de polímeros se procede al encapsulado de las mismas para su posterior medida en el DSC. Las condiciones de trabajo son las usuales de la bibliografía⁷ y que nos ha permitido en todos los casos un salto nítido en la c_p en el entorno de la transición. Dichas condiciones son: velocidad de calentamiento 20°C/min y velocidad de enfriamiento 32°C/min. Asimismo, se observa una dependencia del valor de T_g y del salto en la c_p con el intervalo de temperatura elegido para realizar la medida cuando la temperatura máxima de calentamiento estaba cerca todavía de la transición. Mediante ensayos previos realizados con distintas muestras, se llegó a la conclusión de que los valores de T_g y Δc_p eran fiables y reproducibles siempre que la temperatura máxima fijada en cada barrido fuera al menos 50 grados mayor que la T_g .

A pesar del tratamiento previo de secado al que han sido sometidas las mezclas obtenidas, al realizar la medida de DSC se observa:

a) En el primer barrido, endotermias típicas de evaporación del disolvente (en el entorno de 100°C) que hace imposible la determinación de T_g . Esto puede ser debido a la retención de parte del disolvente o la tendencia del P4HS de absorber agua del ambiente de forma espontánea.

b) A partir del segundo barrido aparece la T_g a un valor constante sin detectarse pérdidas de masa entre barridos consecutivos y que nos permite garantizar las medidas.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los termogramas correspondientes a todos los sistemas estudiados, obtenidos para varias composiciones de mezcla se encuentran recogidos en las Figuras 4.7 y 4.8. Los valores de T_g obtenidos se tabulan en la Tabla 4.1 para los polímeros puros y en la Tabla 4.2 para los diferentes sistemas estudiados en función de la mezcla.

4.3.1. Polímeros puros:

Los valores de T_g que se muestran en la Tabla 4.1 pueden ser comentados en función del peso molecular:

Tabla 4.1. Valores experimentales obtenidos de la T_g para los componentes puros obtenidos a partir de dos disolventes.

POLÍMERO	T_g (°C)
P4HS(30000) /acetona	161
P4HS(1500)/acetona	137
PVAc(90000)/acetona	44

El valor de la T_g depende, para un polímero puro, del peso molecular, si este no es suficientemente elevado.

El volumen libre correspondiente a los eslabones terminales de las cadenas, debe ser mayor que el de los eslabones intermedios. Por una parte, porque los eslabones terminales están menos sujetos que los intermedios y tienen mayor movilidad que estos. Por otra parte, porque cada extremo de cadena causa imperfecciones en el empaquetamiento del sólido. Por ello la T_g disminuirá cuanto mayor sea la proporción de eslabones terminales.

Podemos observar que nuestros resultados están de acuerdo con el razonamiento anterior, es decir, cuanto más alto es el peso molecular del polímero, más elevado es el valor de T_g determinado.

Además, los resultados obtenidos para los tres polímeros son concordantes con los obtenidos en la bibliografía para pesos moleculares similares a los nuestros.^{8,9}

4.3.2. Mezcla de polímeros

Los resultados correspondientes a la Tabla 4.2 se encuentran representados gráficamente en las Figuras 4.9 a 4.10 junto con la variación de la capacidad calorífica a presión constante ΔC_p en la transición para cada sistema estudiado.

Tabla 4.2. Valores de T_g obtenidos experimentalmente para las mezclas de polímeros indicadas en función de la composición de PVAc en las mismas y del peso molecular del P4HS

T _g / K		
	P4HS(30000)(1)	P4HS(1500) (1)
w ₂	+ PVAc (2)	+ PVAc (2)
0.0	161	137
0.1	147	123
0.2	128	115.5
0.3	111	106
0.4	100	98.5
0.5	86	88
0.6	74	82
0.7	60	71.5
0.8	54	56.5
0.9	48	48.5
1.0	44	44

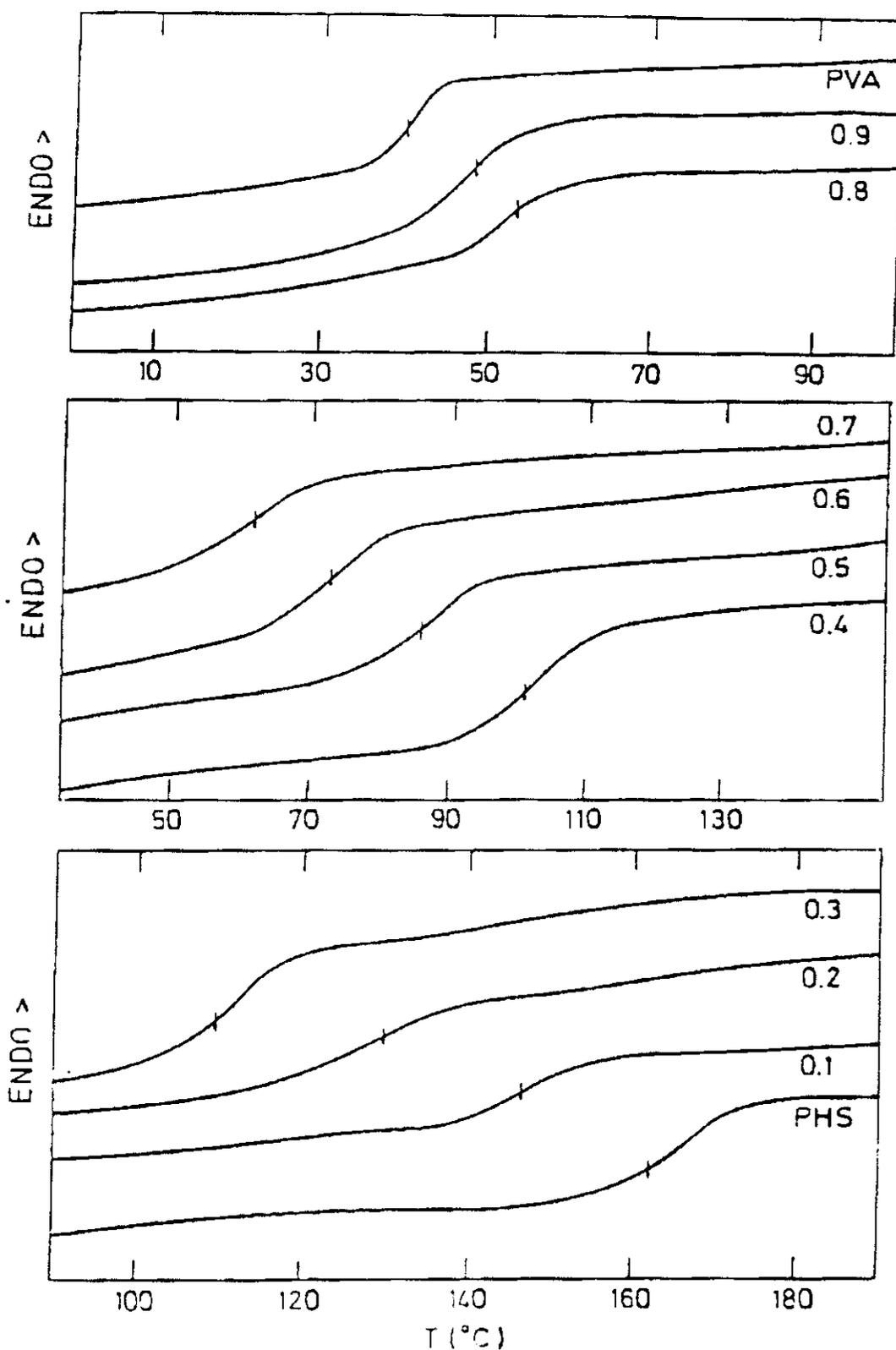


Figura 4.7. Termogramas para la mezcla P4HS (30000) (1) + PVAc(90000) (2) obtenida previa disolución en acetona a distintas composiciones de PVAc w_2

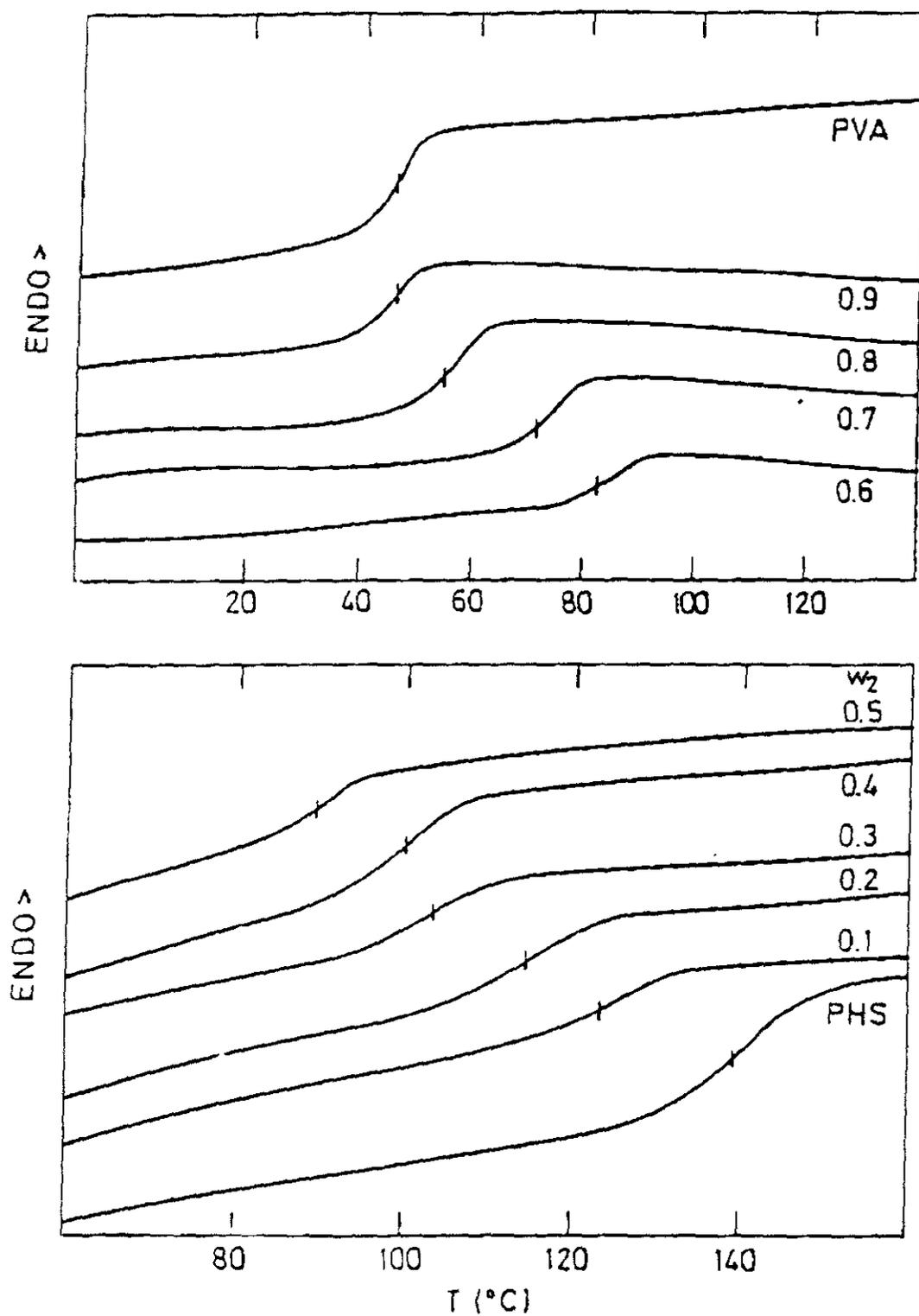


Figura 4.8. Termogramas para la mezcla P4HS (1500) (1) + PVAc(90000) (2) obtenida previa disolución en acetona a distintas composiciones de PVAc w_2

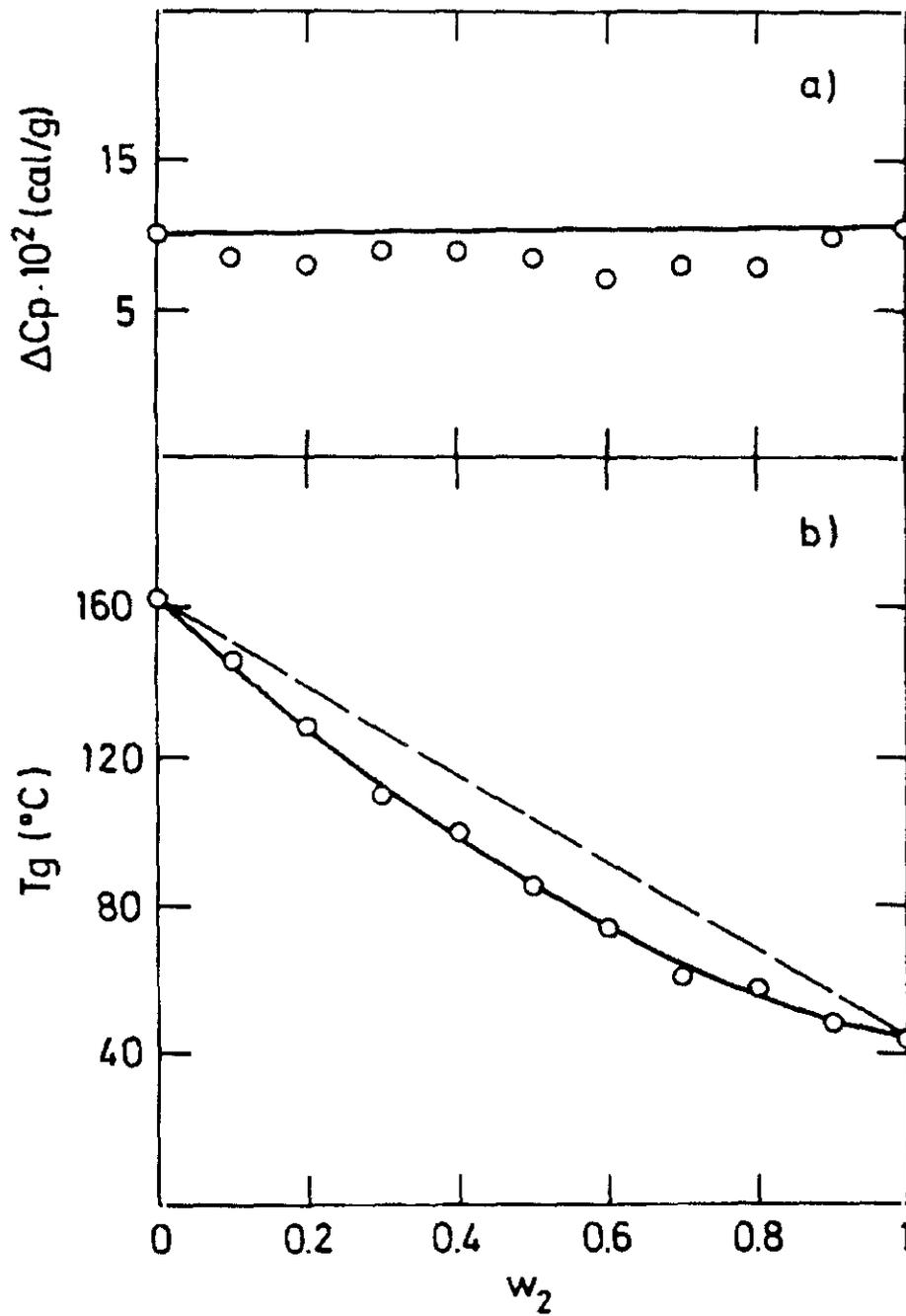


Figura 4.9. Incremento de la capacidad calorífica a presión constante ΔC_p ($\text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1}$) en la transición T_g (a) y valores de esta temperatura (b) para el sistema P4HS(30000) (1)+ PVAc(90000) (2) obtenido mediante acetona en función de la composición de las mismas w_2 .

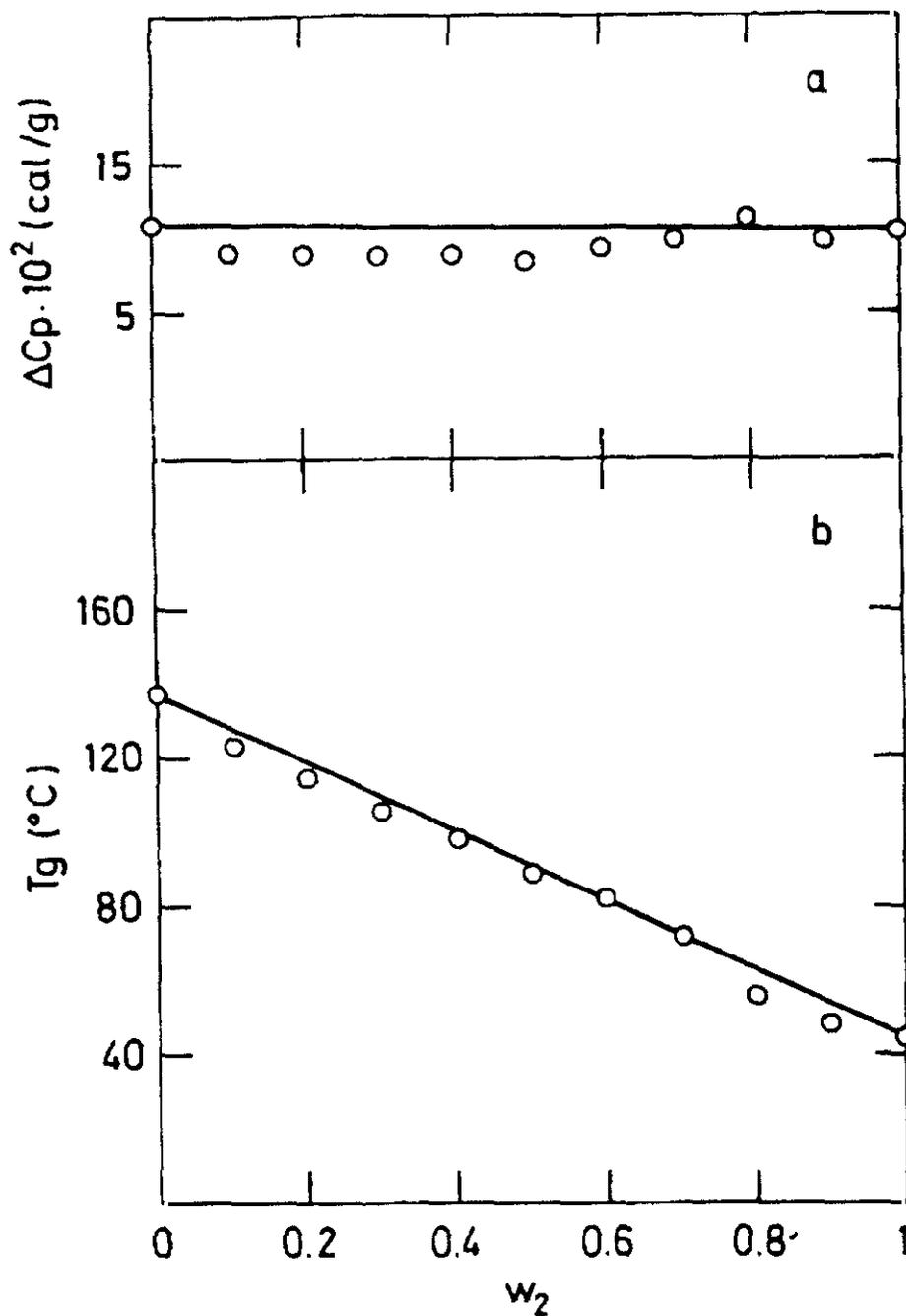


Figura 4.10. Incremento de la capacidad calorífica a presión constante ΔC_p (cal $g^{-1}K^{-1}$) en la transición T_g (a) y valores de esta temperatura (b) para el sistema P4HS(1500) (1) + PVAc(90000) (2) obtenido mediante acetona en función de la composición de las mismas w_2 .

En todos los casos se obtiene un único valor de T_g para todas las composiciones de la mezcla y que es intermedio entre los valores de T_g correspondientes a los polímeros puros componentes del sistema.

Los resultados obtenidos están en concordancia con los obtenidos por Coleman y col.¹⁰ por la técnica de FT-IR.

En la Figura 4.9 aparecen los resultados para el sistema P4HS + PVAc obtenido con el P4HS de mayor peso molecular. El comportamiento observado de los valores de T_g para composiciones intermedias es que se sitúan por debajo de los valores promedio de T_g entre los componentes puros. Este comportamiento es habitual para muchas mezclas de polímeros.¹¹ En la Figura 4.10 se encuentran los resultados para el mismo sistema pero obtenidos con el P4HS de menor peso molecular. El comportamiento del sistema cambia ligeramente respecto al visto anteriormente, ya que los valores de T_g para las composiciones intermedias prácticamente coinciden con los valores interpolados entre los de los componentes puros. Es decir, la dependencia es mucho más lineal con la composición.

La explicación se puede encontrar en la estructura de la mezcla que obtenemos en los dos casos comentados. Una disminución del peso molecular del P4HS favorecerá que la mezcla entre el P4HS y el PVAc se realice de manera más efectiva, y por lo tanto, la probabilidad de interacción específica hidroxilo-éster se incrementará. Estas interacciones específicas actúan como puntos de entrecruzamiento reversibles térmicamente y estarán presentes en mayor número en las mezclas que contengan el P4HS de menor peso molecular, aumentando la rigidez del sistema y provocando valores de T_g más elevados que los que cabría esperar en relación con la mezcla P4HS (30000) + PVAc (90000).

b) Efecto del disolvente:

Existen numerosas evidencias^{12,13,14,15,16,17} que demuestran que la miscibilidad entre dos polímeros depende del disolvente que se ha utilizado para preparar las mezclas de ambos por evaporación. Patterson y col^{14,15} sugieren que la miscibilidad

de dos polímeros depende de la diferencia entre los parámetros de interacción de cada uno de los polímeros con el disolvente utilizado $\Delta\chi = \chi_{12} - \chi_{13}$. Cowie y col^{12,13} afirman que el nivel de miscibilidad entre dos polímeros no sólo depende de $|\Delta\chi|$ sino también de los valores individuales de χ_{12} y χ_{13} que son una medida de la expansión de los ovillos de polímeros en el disolvente utilizado. Esto afectaría la morfología microscópica de la mezcla y por lo tanto la T_g .

Con objeto de comprobar la calidad como disolvente de la acetona hemos calculado la parte entálpica del parámetro de interacción χ_H de cada polímero con acetona según la expresión:¹⁸

$$\chi_H = \frac{v_1}{RT} (\delta_2 - \delta_1) \quad (4,3)$$

donde δ_2 y δ_1 son los parámetros de solubilidad del polímero y del disolvente respectivamente. Los valores de v_1 y δ_i utilizados aparecen en la Tabla 4.3 junto con los valores de χ_H . Esta última indica que para el P4HS o el PVAc la acetona es un buen disolvente (valores bajos de χ_H), aunque depende apreciablemente del polímero: son peores para el P4HS en comparación que con el PVAc. Esto queda también confirmado por los valores bibliográficos del parámetro "a" de Mark-Howink que se da en la Tabla 4.3, éste es más bajo para el P4HS que para el PVAc.

Tabla 4.3. Valores del volumen molar v para cada disolvente, parámetros de solubilidad δ_2 y δ_1 para cada sustancia, parte entálpica del parámetro de interacción χ_H y parámetro de Mark-Howink a de cada polímero con acetona

	$\delta(\text{calcm}^{-3})^{1/2}$	$v_1(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	χ_H (acet.)	a
acetona	9.77 ^a	81.1 ^c	—	—
P4HS	10.9 ^b	—	0.16	0.6 ^d
PVAc	9.3 ^a	—	0.03	0.72 ^a

^a Referencia 9. ^b Referencia 19.

^c Referencia 20. ^d Referencia 21.

4.3.3. Termodinámica de equilibrio de la Transición vítrea²²

A pesar de que, como se ha mencionado ya, el estado vítreo es de no equilibrio, la relajación es tan lenta que cierto tipo de partículas pueden describirse como si el sistema estuviera en un estado de pseudoequilibrio. Por ello es frecuente utilizar modelos de equilibrio basados en suponer que tras la transición vítrea subyace una transición de fase de segundo orden.

En el análisis termodinámico de la transición vítrea se debe recurrir al concepto que ya introdujimos en el anterior capítulo de *parámetro de orden*. El método normal para analizar una transición de fase consiste en construir las superficies de energía libre de Gibbs y estudiar su comportamiento en los puntos de intersección (potenciales químicos iguales). En el caso de la T_g asumimos que la energía libre de Gibbs del polímero en estado vítreo G_g es una función de la T y p y un conjunto adicional de variables termodinámicas independientes (z_i):

$$G_g = G_g(T, p, z_1, z_2, \dots, z_N) \quad (4,4)$$

y su diferencial se puede escribir como:

$$dG_g = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G_g}{\partial z_i} \right)_{T, p, z_{j \neq i}} \quad (4,5)$$

La primera pregunta que surge es cuántas variables adicionales se necesitan para caracterizar la energía libre del polímero en estado vítreo y sus significados. Aunque se han sugerido algunas de estas variables, (número de huecos de un modelo de red, la entropía configuracional) la termodinámica formal no puede especificar más que sus relaciones. y la respuesta debe venir de las teorías microscópicas.

El tratamiento para el estado fundido es el mismo, con la salvedad de que los valores de los z_i son los que hacen que la energía libre G_l sea mínima.

$$G_l = G_l(T, p, z_1, \dots, z_N) \quad (4,6)$$

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial z_i}\right)_{T,p,z_{j \neq i}} = 0 \quad \text{para todo } z_i \quad (4,7)$$

Esto permite escribir las variables z_i como una función de T y p y, por lo tanto, la energía libre del polímero en estado líquido es en realidad dependiente de la T y p únicamente (si existe cristalización, este comportamiento continuaría siendo cierto en la región metaestable)

Sin embargo, el hecho de poder obtener a la misma p y T polímeros en estado vítreo con distintas propiedades con sólo variar la velocidad de enfriamiento, sugiere que se necesita, al menos, una variable independiente adicional y no es posible asumir la ec.(4,7).

El estudio de las propiedades en la intersección de superficies de energía libre de Gibbs introducido por Gupta y Moynihan²³ se basa en la observación de que:

$$G_l \leq G_g \quad (4,8)$$

Definiendo el ΔG de la transición como:

$$\Delta G(T,p,\{z_i\}) \equiv G_g(T,p,\{z_i\}) - G_l(T,p) \quad (4,9)$$

El objetivo es estudiar los diversos tipos de mínimos que son también ceros de ΔG y las condiciones físicas correspondientes a cada uno. Las condiciones necesarias para que un punto $X_0 \equiv (T_0, p_0, \{z_{i0}\})$ sea crítico es que las primeras derivadas sean cero:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{p,\{z_i\}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S = 0 \quad (4,10)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_{T,\{z_i\}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta V = 0 \quad (4,11)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial z_i}\right)_{T,p,z_{j \neq i}} = 0$$

y a continuación, para comprobar que es un mínimo, es necesario estudiar la función en las proximidades del punto crítico a partir de un desarrollo de Taylor truncado de segundo orden:

$$\Delta G(T,p,\{z_i\}) = X_0 + \Delta \bar{X}^T \mathbf{J} \Delta \bar{X} \quad (4,12)$$

donde $\Delta \bar{X}$ es el vector columna de los valores absolutos de las desviaciones de las variables del punto X_0 , $\Delta \bar{X}^T$ es su traspuesta y \mathbf{J} es la matriz Jacobiana $(N+2) \times (N+2)$ de todas las derivadas parciales segundas.

El punto crítico X_0 puede estar aislado, perteneciente a una línea de puntos críticos o a un conjunto de mayor dimensión. En el primer caso $\mathbf{J} > 0$ y corresponde a que todos los determinantes de orden dos obtenidos intercambiando una fila y una columna secuencialmente sean positivos. Lo que obtenemos es la relación de Prigogine-Defay $r > 1$ que ya vimos en el Capítulo 3. Ecuación de Estado —ec.(3,34)—. Este caso sería el correspondiente al equilibrio líquido-vapor.

Es posible entender, de una forma análoga, que la relación de Prigogine-Defay se cumple como desigualdad, si los parámetros de orden (uno o varios) son verdaderas variables termodinámicas independientes en el estado vítreo y a lo largo de la línea de la transición. Por el contrario, si estos parámetros dependen de T y p tanto en estado vítreo como en estado fundido, o si hay alguna relación funcional que haga que tomen unos valores fijos a lo largo de la transición, entonces la igualdad se cumple para cualquier número de parámetros.

La existencia de los z_i y su número vendrán dados por la experimentación. Por ejemplo Astarita y col.²⁴ consideran que de haber más de un parámetro de orden. La función de distribución de pares o el tensor de esfuerzo local serán posibles candidatos para un sistema de un solo componente. Una vez identificados se podría desarrollar una teoría dinámica de la T_g . Esto no significa que no se pueda tratar el sistema como en equilibrio, al menos aproximadamente.

4.3.4. Cálculos teóricos

En esta sección pretendemos analizar la dependencia de T_g con la composición en las mezclas estudiadas con el fin de adquirir mayor información sobre las interacciones entre cadenas, que ya hemos mencionado son de enlaces de hidrógeno y las redistribuciones conformacionales en los contactos entre los polímeros ya que estos factores determinan la T_g de las mezclas.

Las interacciones entre cadenas pueden dar lugar a reordenamientos que conducen a una mayor rigidez y, consecuentemente, a T_g más altas. Cabe esperar que cuanto más fuerte sea la interacción, mayor sea el efecto orientacional. Por otro lado, la disminución del peso molecular del componente más rígido de la mezcla de polímeros (el de mayor T_g) dan lugar al mismo efecto ya que al ser más flexible, la acomodación estérica con el otro componente está favorecida, se produce un mejor empaquetamiento y la T_g aumenta.

Se han propuesto numerosas ecuaciones para describir la variación de T_g con la composición de las mezclas miscibles. Estas ecuaciones se derivan de la hipótesis de aditividad de volúmenes libres o de suposición de continuidad de la entropía de transición.

Las ecuaciones de Couchman y Karasz^{25,26,27,28,29}, que tienen un carácter más general, proponen para una mezcla binaria miscible una T_g dada por:

$$\ln T_g = \frac{w_1 \Delta c_{p1} \ln T_{g1} + w_2 \Delta c_{p2} \ln T_{g2}}{w_1 \Delta c_{p1} + w_2 \Delta c_{p2}} \quad (4,4)$$

donde w_i es la fracción en peso del componente i en la mezcla y Δc_{pi} es la diferencia de capacidades caloríficas entre los estados líquido y vítreo del componente i a la temperatura de transición T_{gi} .

El interés de esta ecuación está en que a partir de ella se puede deducir, haciendo algunas aproximaciones, otras ecuaciones más sencillas que son las comunmente usadas.

Si suponemos $\Delta c_{p1} = \Delta c_{p2}$ se tiene:

$$\ln T_g = w_1 \ln T_{g1} + w_2 \ln T_{g2} \quad (4,5)$$

que es la ecuación propuesta por Pochan.³⁰

Si además el cociente T_{g2}/T_{g1} es próximo a la unidad, el desarrollo logarítmico de la ec.(4,5), conservando solo el primer término, conduce a la regla clásica de mezclas de Dimarzio-Gibbs:³¹

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} \quad (4,6)$$

Tomando de nuevo en la ec.(4,5) $\Delta c_{p1} = \Delta c_{p2}$ y desarrollando en serie el logaritmo se genera la conocida ecuación de Fox:³²

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (4,7)$$

que presupone mezcla de los componentes al azar a nivel segmental, por lo que las desviaciones de los datos experimentales respecto a esta predicción teórica se ha tomado a veces como indicativo de las interacciones específicas entre los componentes de la fase amorfa.³³ Considerando que la ecuación de Fox representa el comportamiento ideal de mezclas de polímeros miscibles. En la Figura 4.11 se resumen las aproximaciones anteriores.

El suponer que los cambios en las capacidades caloríficas en la transición son iguales en los dos polímeros $\Delta c_{p1} = \Delta c_{p2}$, es una aproximación muy burda y es más exacto tomar $\Delta c_{p1} / \Delta c_{p2} = \kappa$, siendo κ una constante para cada mezcla, que se suele tomar como parámetro ajustable, con ello obtenemos la ecuación de Utraki:³⁴

$$\ln T_g = \frac{w_1 \ln T_{g1} + \kappa w_2 \ln T_{g2}}{w_1 + \kappa w_2} \quad (4,8)$$

que en el caso particular en que $\kappa = 1$ se convierte en la ec.(4,5).

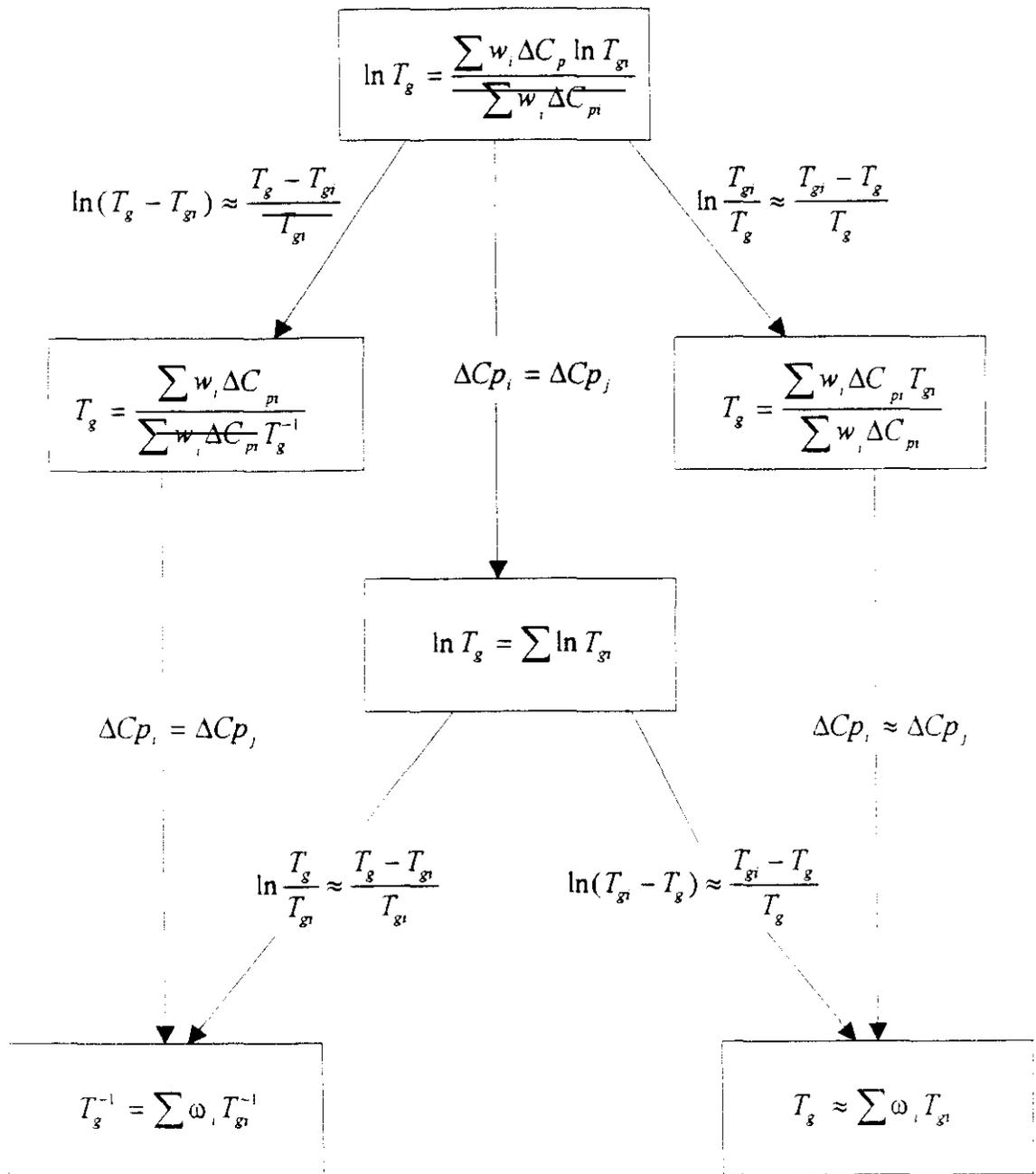


Figura 4.11. Esquema de las transformaciones utilizadas

Finalmente desarrollando el logaritmo de la ec.(4,4), tomando el primer término del desarrollo, se obtiene:

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + K w_2 T_{g2}}{w_1 + K w_2} \quad (4,9)$$

siendo $K = \Delta c_{p2} / \Delta c_{p1}$. Esta ecuación es la de Gordon-Taylor.³⁵ Si $K = \rho_1 \Delta \alpha_2 / (\rho_2 \Delta \alpha_1)$ siendo ρ_i las densidades y $\Delta \alpha_i$ la variación del coeficiente de expansión térmico en la transición T_g .

La ecuación de Gordon-Taylor fue propuesta para predecir la T_g de copolímeros al azar a partir de las T_g de los homopolímeros, suponiendo aditividad de volúmenes. Cuando se aplica a mezclas poliméricas la aditividad de volúmenes implica también la aditividad de los volúmenes libres.^{36,37} Se puede considerar que las densidades de los polímeros no son muy diferentes ($\rho_1 / \rho_2 \approx 1$) y tomar como válida la relación de Simha-Boyer³⁸ y que ya utilizamos en el Capítulo 3. Medidas de pVT ($T_g \Delta \alpha = 0.113$ para todo polímero a la temperatura T_g), con lo que la constante $K = T_{g1} / T_{g2}$ y la ecuación de Gordon-Taylor quedaría reducida a la regla ideal de Fox —ec.(4,7)—. En los casos prácticos, el parámetro K de Gordon-Taylor se toma como ajustable.

Al mismo tiempo que surgió esta última ecuación, Jenkel y Hensch³⁹ propusieron otra expresión para explicar la disminución de la T_g de polímeros por adición de plastificantes (productos de bajo pesomolecular que son solubles en el polímero):

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} + w_1 w_2 b(T_{g2} - T_{g1}) \quad (4,10)$$

La constante b representa la interacción plastificante-polímero, es decir, caracteriza la calidad disolvente del plastificante hacia el polímero. Esta ecuación se ha utilizado para predecir el comportamiento de mezclas de polímeros cuando la ecuación de

Gordon-Taylor no da buenos resultados; en este caso el parámetro b caracteriza las interacciones específicas polímero - polímero.

Para tener en cuenta este tipo de interacciones Kwei⁴⁰ propuso añadir a la ecuación de Gordon-Taylor un término cuadrático similar al de la ec.(4,10) obteniéndose:

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + K w_2 T_{g2}}{w_1 + K w_2} + q w_1 w_2 \quad (4,11)$$

con dos parámetros ajustables K , que tiene en cuenta las diferencias entre los componentes de la mezcla (recordemos que en principio $K \approx \Delta c_{p1} / \Delta c_{p2}$) y q , que representa las interacciones específicas responsables, en principio, de la miscibilidad de la mezcla.

Aún con estas ampliaciones, en algunos casos, especialmente en los que la variación T_g vs. composición es asimétrica, no se logran buenos resultados, haciéndose necesaria la introducción de un término cúbico además del cuadrático. Schneider y col⁴¹ han desarrollado una ecuación cúbica, aplicando la teoría de disoluciones regulares a mezclas de polímeros:

$$\frac{T_g - T_{g1}}{T_{g2} - T_{g1}} = (1 + K_1) w_2 c - (K_1 + K_2) w_2 c^2 + K_2 w_2 c^3 \quad (4,12)$$

donde $w_2 c = K w_2 / (w_1 + K w_2)$ representa la fracción en peso corregida del componente más rígido. K_1 representa la diferencia entre las energías de interacción de los contactos hetero y homomoleculares, que deben ser superadas en la T_g para alcanzar la movilidad conformacional característica del líquido; pero además, tiene en cuenta las perturbaciones energéticas debidas a los entornos moleculares en los que tienen lugar los contactos. Mientras K_2 representa las perturbaciones que sobre los contactos moleculares tienen los entornos en los que se producen. K sigue siendo característico de los dos componentes de la mezcla $K = \rho_1 \Delta \alpha_2 / (\rho_2 \Delta \alpha_1)$.

Si $K_2 = 0$ pasamos a la ecuación de Kaning⁴² que reproduce la ec.(4,11) siempre que $q = K K_1 (T_{g2} - T_{g1}) (w_1 - K w_2)^2$. Si $K_1 = 0$ y $K_2 = 0$ se convierte en

la expresión de Gordon - Taylor —ec.(4,9)— y si además $\kappa = T_{g1} / T_{g2}$ tenemos la de Fox —ec.(4,7)—.

El primer paso para realizar la interpretación teórica de los datos experimentales ha sido calcular la predicción de la relación de Fox: ec.(4,7). Los resultados se muestran en las Figuras 4.12 y 4.13. A efectos de los ajustes de los datos correspondientes a cada sistema, se han denominado D1 y D2 que corresponden a los indicados en la Tabla 4.4.

Se puede observar como en el sistema estudiado D2, el modelo proporciona una aproximación razonable, mientras que para el D1 se devía bastante del comportamiento real.

Recordemos que el modelo de Fox considera un comportamiento ideal de sistemas compatibles y no es de extrañar que no prediga el comportamiento de estos sistemas; en el sistema D2 pensamos que hay efectos contrapuestos de estas interacciones que se compensan y hacen que el comportamiento global del sistema sea aparentemente ideal.

La situación queda mucho más clara cuando recurrimos a ecuaciones con parámetros ajustables. Hemos utilizado la ec.(4,12) de Scheneider

a) con tres parámetros ajustables κ , κ_1 y κ_2

b) haciendo $\kappa_2 = 0$, con lo que se convierte en la ecuación de dos parámetros (4,11) de Kwei; y c) tomando $\kappa_1 = \kappa_2 = 0$, que es equivalente a la ec.(4,9) de Gordon-Taylor con un único parámetro ajustable κ . En todos los casos hemos realizado un ajuste no lineal.

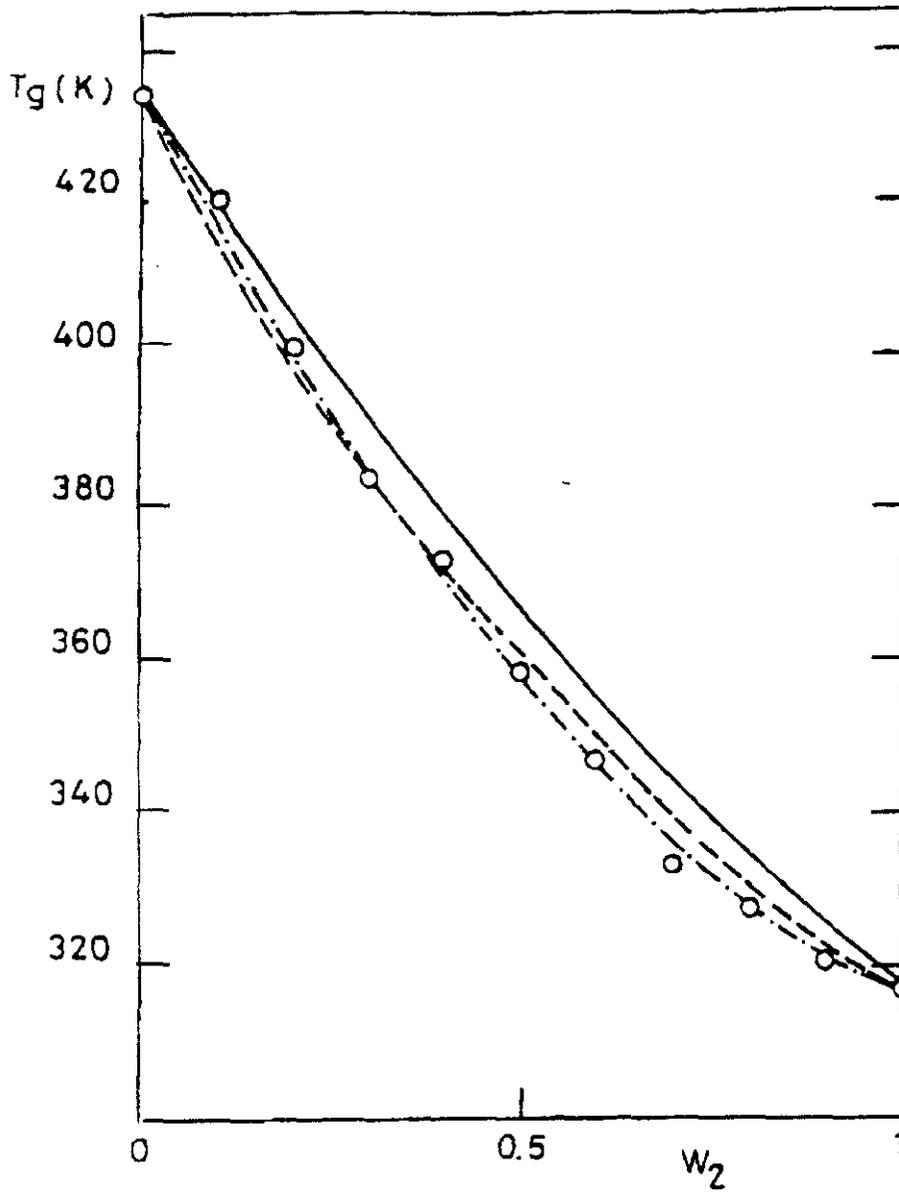


Figura 4.12. Variación de la T_g con w_2 para el sistema DI. Se muestran las predicciones de las ecuaciones de Fox (—), de Gordon-Taylor y Schneider de dos parámetros (---) y de Schneider con tres (-·-·-).

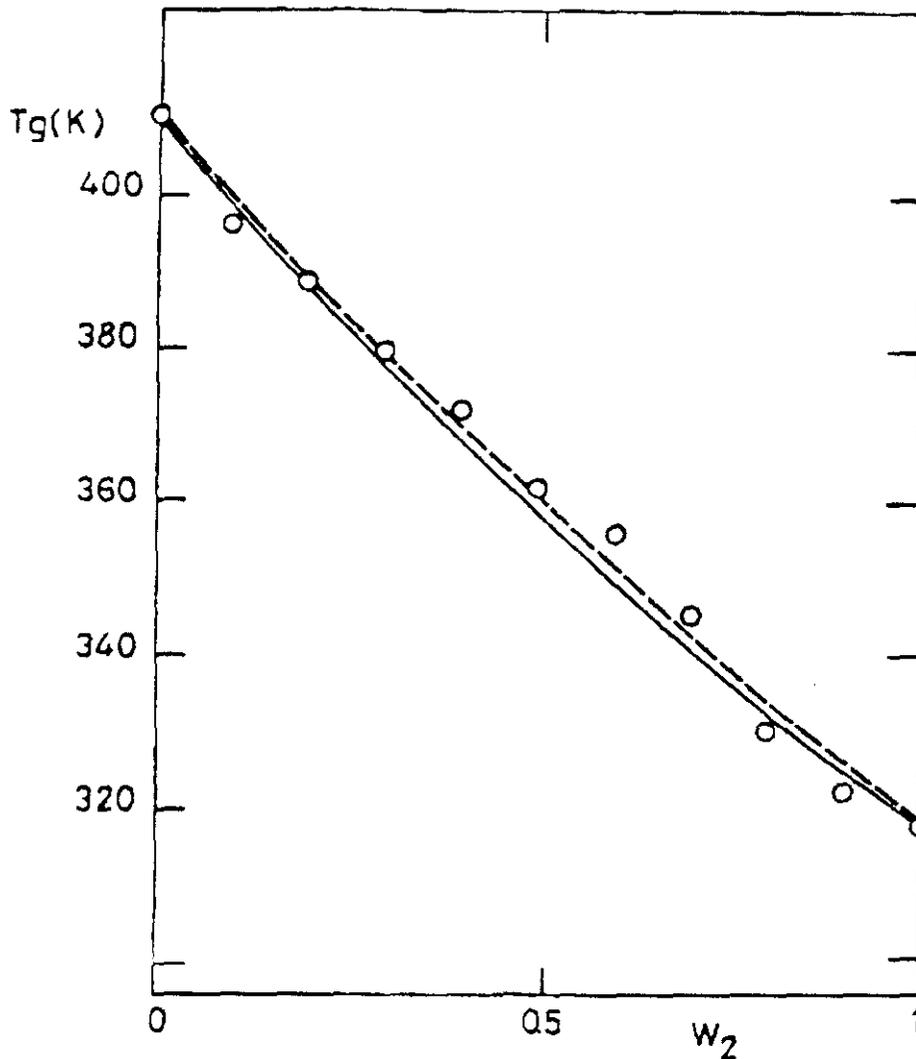


Figura 4.13. Variación de la T_g con w_2 para el sistema D2. Se muestran las predicciones de las ecuaciones de Fox (—), de Gordon-Taylor y Schneider de dos parámetros (— — —) y de Schneider con tres (— — —)

En la Tabla 4.4 se recogen los valores de las constantes K , K_1 y K_2 en los tres casos mencionados, junto con el error estándar del ajuste σ . Los resultados obtenidos aplicando la ecuación de Gordon-Taylor son satisfactorios y mejoran el modelo de Fox como vemos en las Figuras 4.12 y 4.13.

Los valores de K obtenidos son bastante diferentes:

* el sistema D1 con valores de K relativamente bajos.

* el sistema D2 con valores de K próximos a la unidad y próximos al valor del cociente T_{g1} / T_{g2} , como puede observarse en la Tabla 4.4, lo que nos indica que la

ecuación de Gordon-Taylor predice el comportamiento al igual que el modelo de Fox (recordemos que cuando $K = T_{g1} / T_{g2}$ la ecuación de Gordon-Taylor se reduce a la de Fox).

Tabla 4.4. Parámetros obtenidos para la predicción del comportamiento de la T_g en los diversos sistemas estudiados. σ es la desviación estándar.

	K	σ	K	K_1	σ	K	K_1	K_2	σ	$\frac{T_{g1}}{T_{g2}}$	$\frac{KT_{g2}}{T_{g1}}$
D1	0.56	3.6	0.25	0.23	2	0.23	1.1	0.22	2	0.73	0.8
D2	0.89	3	0.89	0.07	2	0.30	1.8	0.77	2	0.77	1.2

D1: P4HS(30000) + PVAc(90000) /acetona

D2: P4HS(1500) + PVAc(90000) /acetona

También era de esperar que el sistema que muestra comportamiento ideal aparente D2, lleva el P4HS de menor peso molecular, ya que como mencionábamos al principio de este apartado, el polímero es más flexible, mayor movilidad y se favorece la acomodación estérica con el otro componente, provocando un mayor empaquetamiento y aumentando la T_g ligeramente respecto al valor ideal (ver Figura 4.13) y siendo el aumento de T_g mucho más considerable si se toma como referencia el comportamiento del sistema con el P4HS de mayor peso molecular (sistema D1)

En esta mezcla D1, el PVAc actúa como plastificante del P4HS disminuyendo la T_g , rompiendo la estructura ordenada de este componente, al mezclarse con él por interacciones de enlace de hidrógeno; sin embargo, los valores de T_g inferiores a la predicción de comportamiento ideal, o lo que es lo mismo, los bajos valores de la constante K de Gordon-Taylor nos indican que en la mezcla no se han llegado a formar estructuras altamente ordenadas como en el componente puro P4HS.

Un mayor grado de predicción se logra mediante la ecuación con dos parámetros ajustables K y K_1 , y con tres parámetros K, K_1 y K_2 , como muestra la Tabla 4.4. Las desviaciones estándar en todos los casos estudiados son menores que en el ajuste de Gordon-Taylor, dando un resultados satisfactorio, especialmente en el sistema D1. En estos últimos vemos como los valores de la constante K_1 son próximos

a la unidad, es decir, se vuelve a confirmar que las redistribuciones conformacionales provocadas por los enlaces de hidrógeno repercuten en el comportamiento del sistema, siendo necesario el segundo parámetro κ_1 que tiene en cuenta estos efectos (ver Figura 4.12).

Para finalizar, vemos en la Tabla 4.4 que el ajuste con tres parámetros no mejora el ajuste en el sistema D2, ya que se obtienen σ similares al caso de dos parámetros y que coinciden con el error experimental. Por tanto los valores obtenidos de las constantes no nos permiten obtener mayor información sobre el comportamiento del sistema y carece de sentido físico el forzar un ajuste con más parámetros de los estrictamente necesarios.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ J.R.Fried en "Developments in Polymer Characterization". J.V.Dawknis Ed. Applied Sci.Pub. New York. (1982).
- ² J.M.G.Cowie, *J.Macromolec.Sci.Phys.Ed.*, 1982, **B18**, 569.
- ³ K.Solc en "Polymer Compatibility and Incompatibility", Ed.Marwood Academic Pub. New York (1980).
- ⁴ A.Horta en "Macromoléculas", UNED. Madrid, (1982).
- ⁵ S.Z.D.Cheng, *J.Appl.Polym.Symp.* 1989, **43**, 315.
- ⁶ J.L.McNanghton y C.T.Mortimer, *IRS.Phys. Chem. Ser.* 1975, **10**, 2.
- ⁷ R.C.Mackenzie en "Diferencial Thermal Analysis". Ed. Academic Press, London, 1972.
- ⁸ T.K.Kwei, *J.Polym.Sci. Polym.Lett.Ed.* 1984, **22**, 307
- ⁹ "Polymer Handbook".J.Brandrup y E.H.Immergut Ed. J.Wiley and Sons. New York 1975.
- ¹⁰ E.J.Moskala, S.E.Howe, P.C.Painter y M.M.Coleman, *Macromolecules*, 1984, **17**, 1651.
- ¹¹ M.Aubin y R.E.Prud'homme, *Macromolecules*, 1988, **21**, 2945.
- ¹² J.M.Cowie y I.J.McEwen, *Polymer*, 1985, **26**, 1662.
- ¹³ S.Sacki, J.M.Cowie y I.J.McEwen, *Polymer*, 1985, **24**, 60.
- ¹⁴ L.Zeman y D.Patterson, *Macromolecules*, 1972, **5**, 513.
- ¹⁵ A.Robard, D.Patterson y G.Delmas, *Macromolecules*, 1977, **10**, 706.
- ¹⁶ V.T.Bui, D.Barie y T.L.Vu, *Makromol.Chem.Macromol.Symp.* 1988, **16**, 267.
- ¹⁷ M.Bauk, J.Leffingwell y C.Thies. *Macromolecules*, 1971, **4**, 43.
- ¹⁸ S.J.Krause, *Macromol.Sci.Rev.Macromol.Chem.* 1972, **712**, 251.
- ¹⁹ C.J.Serman, Y.Xu, P.C.Pointer y M.M.Coleman. *Macromolecules*, 1989, **22**, 2015.
- ²⁰ J.A:Riddik y W.B.Bunger en "Techniques of Chemistry, vol.II, organic solvent". Wiley Interscience, New York (1970).
- ²¹ S.Arichi, N.Sakamoto, M.Yoshida y S.Himuro, *Polymer*, 1986, **27**, 1761.
- ²² J.Kovac, *J.Phys.Chem.* 1981, **85**, 2060.
- ²³ P.K.Gupta y C.T.Moynihan, *J.Chem.Phys*, 1976, **65**, 4136.
- ²⁴ G.Astarita, M.E.Paulaitis, R.G.Wissinger. *J.Polym.Sci.: Polym.Phys.* 1989, **27**, 2105.
- ²⁵ P.R.Couchman, *Macromolecules*, 1978, **11**, 1156.
- ²⁶ P.R.Couchman, *Phys.Lett.* 1979, **70A**, 155.
- ²⁷ P.R.Couchman, *J.Appl.Phys.* 1979, **50**, 6043.
- ²⁸ P.R.Couchman y F.E.Karasz, *Macromolecules*, 1978, **11**, 117.
- ²⁹ P.R.Couchman, *J.Mater.Sci.* 1980, **15**, 1680.
- ³⁰ J.M.Pochan, C.L.Beatty y D.F.Pochan, *Polymer*, 1979, **20**, 879.
- ³¹ E.A:Dimarzio y J.H.Gibbs, *J.Polym.Sci.* 1958, **40**, 121.
- ³² T.G.Fox, *Proc.Am.Phys.Soc.* 1956, **1**, 123.
- ³³ S.Cimmino, E.Martuscelli y C.Silvestre, *Makromol.Chem.Macromol.Symp.* 1988, **16**, 147.
- ³⁴ L.A.Utracki. *Adv.Polym.Technol.* 1985, **5**, 33.

- ³⁵ M.Gordon y J.S.Taylor, *J.Appl.Chem.* 1952, **2**, 493.
- ³⁶ A.J.Kovacs. *Fortschr.Hochpolym.Forsch*, 1963, **3**, 394.
- ³⁷ N.M.Prest Jr. y R.S.Porter. *J.Polym.Sci. (A-2)*, 1972, **10**, 1639.
- ³⁸ R.Simha y R.F.Boyer. *J.Chem.Phys.* 1962, **37**, 1003.
- ³⁹ E.Jenckel y R.Heusch. *Kolloid Z.* 1953, **130**, 89.
- ⁴⁰ T.K.Kwei, *J.Polym.Sci.Polym.Lett.* 1984, **22**, 307.
- ⁴¹ M.J.Brekmer, H.A.Schneider y H.J.Cantow. *Polymer*, 1988, **29**, 78.
- ⁴² G.Kaning, *Kolloid Z.Z.Polym.* 1963, **190**, 1.

Capítulo 5
ANÁLISIS MECÁNICO
DINÁMICO

5.1. INTRODUCCIÓN

La respuesta viscoelástica de los materiales poliméricos es un tema de importancia tanto teórica como práctica. Como su nombre indica el comportamiento frente a las fuerzas externas es intermedio entre un sólido elástico y un material viscoso. Es de notar la dependencia que con el tiempo y la temperatura tienen las propiedades mecánicas de los polímeros cuando se compara con otros materiales estructurales como los metales.

La viscoelasticidad es una materia de gran complejidad y es posible distinguir dos aproximaciones básicas^{1,2} que se conocen como la aproximación mecánica del continuo y la aproximación molecular.

La primera pretende describir el comportamiento viscoelástico de un cuerpo mediante un esquema macroscópico, mientras que el último pretende deducir propiedades viscoelásticas macroscópicas a partir de la arquitectura molecular.

Consideremos un cuerpo que es sometido a la acción de un conjunto de fuerzas cuya resultante es nula; se dice que el cuerpo está sometido a un *esfuerzo*. Si el cuerpo no es rígido se produce una *deformación* del mismo. La relación entre estos dos hechos distingue a estos materiales entre elásticos, viscosos o viscoelásticos.

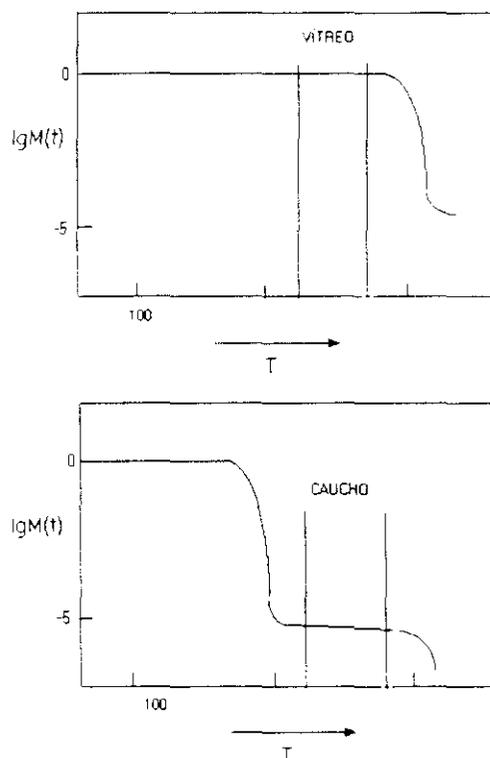


Figura 5.1. Esquema del comportamiento Módulo-temperatura para un caucho y un plástico vítreo. A temperatura ambiente (por de líneas verticales) se comportan diferente.

La magnitud principal es el *módulo* del material y se define como la relación entre el esfuerzo aplicado y la deformación resultante. En los polímeros esta magnitud depende de la temperatura y del tiempo desde que se aplicó el esfuerzo. La variación con la temperatura explica la existencia de dos tipos de estado físicos en los polímeros: tipo *caucho* y *vítreo*. La Figura 5.1 (página anterior) ilustra este hecho.

5.1.1. Tipos de Deformaciones mecánicas. Caso elástico.

Entre los diversos tipos de deformaciones que se pueden imaginar (podemos ver varios ejemplos en la Figura 5.2, las más importantes y a las que nos referiremos son la deformación de *tensión* y la de *cizalla*. La Figura 5.3 ilustra los dos tipos de deformaciones.

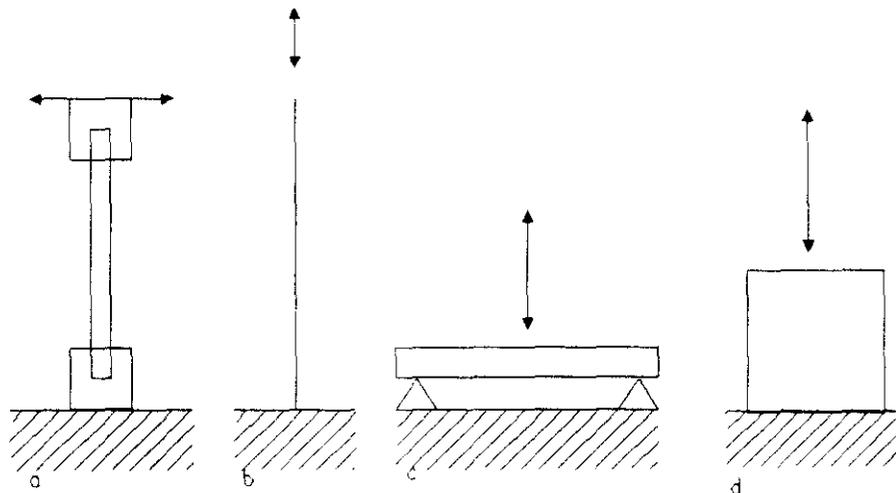


Figura 5.2. Varios tipos de deformaciones que pueden experimentar los sólidos: torsión(a), tensión(b), flexión(c) y compresión(d).

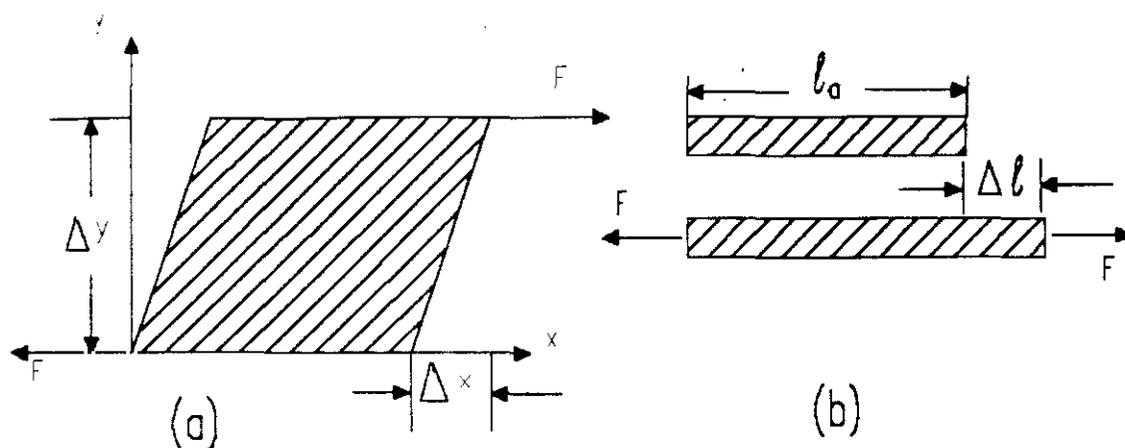


Figura 5.3. Parámetros elementales de las deformaciones de cizalla(a) y de tensión(b).

La deformación de tensión sucede cuando el cuerpo es sometido a una fuerza normal de tensión F . Si el área seccional es A el esfuerzo se denomina de tensión $\sigma_t = F/A$ y la elongación de tensión $\epsilon = \Delta l/l_0$ adimensional. El módulo E y la fluencia D de tensión se definen como $E = 1/D = \sigma_t/\epsilon$.

En el segundo caso la fuerza F es lateral a la superficie superior. El esfuerzo de cizalla es σ_s y la deformación de cizalla $\gamma = \Delta x/\Delta y$. Análogamente el módulo G y la fluencia J de cizalla se definen como $G = 1/J = \sigma_s/\gamma$.

Muchas son las formas de medir el módulo que incluyen métodos *transitorios* donde se mide el esfuerzo (o la deformación) en función del tiempo después de una imposición repentina de una deformación (o esfuerzo), métodos *dinámicos* (o sinusoidales) y de propagación de ondas a altas frecuencias.

5.1.2. Experimentos transitorios.

La consideración del tiempo en el fenómeno de la relajación añade nuevas complicaciones. Se presentan dos tipos de situaciones fundamentales:

a) Experimento de *creep*. El caso de que la muestra sea sometida a un esfuerzo constante de cizalla o de tensión σ_0 (no distinguimos ahora en σ el tipo de esfuerzo) y

lo que se mida sea la variación de la deformación de cizalla $\gamma(t)$ o de tensión $\varepsilon(t)$ con el tiempo. La fluencia de cizalla y de tensión se definen como:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} \qquad D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \qquad (5,1)$$

b) En el experimento de *relajación*, la muestra se somete a una deformación constante de cizalla γ_0 o de tensión ε_0 que origina una tensión en el material que va disminuyendo con el tiempo. La medida de la disminución del esfuerzo de cizalla o de tensión $\sigma(t)$ que equilibra esta tensión del material permite obtener directamente en este caso los módulos correspondientes:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \qquad E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \qquad (5,2)$$

5.1.3. Experimentos Dinámicos.

En este caso el esfuerzo o la deformación varían sinusoidalmente con el tiempo, y ciñendonos sólo a la cizalladura, dos son los posibles extremos a considerar:

Supongamos que el cuerpo es elástico y que está sometido a un esfuerzo sinusoidal $\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t$, el módulo no depende del tiempo y la deformación estará en fase con el esfuerzo:

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_0}{G} \sin \omega t \qquad (5,3)$$

En el caso opuesto está un material viscoso y cuyo comportamiento está dado por la ley de Newton $\sigma(t) = \eta(d\gamma/dt)$ (η es la viscosidad) y se puede deducir que la deformación esta desfasada 90° .

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_0}{\eta\omega} - \frac{\sigma_0}{\eta\omega} \cos \omega t \qquad (5,4)$$

El caso viscoelástico estará intuitivamente desfasado un ángulo δ entre 0 y 90° . Los módulos de cizalla correspondientes (magnitudes no vectoriales) son:

$$G' = \frac{\sigma'}{\gamma} \qquad G'' = \frac{\sigma''}{\gamma} \qquad (5,5)$$

Mediante simples consideraciones geométricas es posible escribir:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \qquad (5,6)$$

donde $\tan \delta$ se suele llamar *tangente de pérdida*. De igual forma se puede proyectar γ sobre σ y obtener las componentes de la fluencia $J' = \gamma'/\sigma$ y $J'' = \gamma''/\sigma$. Las magnitudes prima se denominan funciones de *almacenamiento* y las doble prima de *pérdida*. Las primeras son la respuesta elástica y corresponde a una energía almacenada por el sistema y que se puede recuperar completamente mientras que las segundas contienen la respuesta viscosa del mismo, correspondiente a energía perdida por movimientos internos de reordenación molecular y que origina una elevación de la temperatura del sistema.

Se utiliza frecuentemente los módulos complejos de relajación G^* y de fluencia J^* que se definen como:

$$G^* = G' + iG'' \qquad J^* = J' - iJ'' \qquad (5,7)$$

5.1.4. Relación entre las propiedades viscoelásticas.

El principio de superposición de Boltzmann establece que la deformación total inducida en un material viscoelástico mediante series de esfuerzos incrementales, es la suma de las deformaciones incrementales que resultan de cada esfuerzo incremental. La fluencia usada para calcular cada deformación incremental es una función del tiempo durante el cual el esfuerzo incremental correspondiente ha sido aplicado pero

no el esfuerzo previo. Si consideramos los experimentos de *creep*, un esfuerzo continuo $\sigma(t)$ tenemos:

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{\partial \sigma(u)}{\partial u} J(t - u) du \quad (5,8)$$

y si consideramos un razonamiento paralelo en un experimento de relajación transitorio, es decir en donde la muestra ha sufrido una deformación continua y lo que medimos es la variación del esfuerzo.

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{\partial \gamma(u)}{\partial u} G(t - u) du \quad (5,9)$$

La relación entre las magnitudes viscoelásticas temporales se puede obtener haciendo uso de las transformadas de Laplace a las ec.(5,8) y (5,9), volviendo luego al espacio real obteniendo la integral de convolución siguiente:

$$t = \int_0^t G(\tau) J(t - \tau) d\tau \quad (5,10)$$

Finalmente se pueden deducir relaciones entre las propiedades transitorias de relajación las componentes en fase y desfasadas de las dinámicas. Para ello sólo tenemos que particularizar por ejemplo en la ec.(5,9) una deformación oscilatoria y haciendo uso de las transformadas de Fourier escribir:

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \omega \int_0^{\infty} \text{sen } \omega t G(t) dt \\ G''(\omega) &= \omega \int_0^{\infty} \text{cos } \omega t G(t) dt \end{aligned} \quad (5,11)$$

5.1.5. Espectros de relajación

La dependencia de las propiedades viscoelásticas se pueden representar con los elementos de los modelos de Maxwell y Voigt.¹ Ambos combinan en serie y en paralelo respectivamente, un elemento elástico que sigue la ley de Hook $\sigma = G\gamma$, y un elemento viscoso que sigue la ley de Newton $\sigma = \eta(dy/dt)$. De esta forma es posible

definir por ejemplo para experimentos transitorios, el módulo de relajación y la fluencia *creep* como:

$$\begin{aligned} G(t) &= G \exp(-t/\tau) \\ J(t) &= \frac{1}{G} [1 - \exp(-t/\tau)] \end{aligned} \quad (5,12)$$

en donde $\tau = \eta/G$ es el tiempo de relajación o de retardo en cada caso.

En general los procesos de relajación de polímeros dan lugar a relajaciones que no siguen este esquema (relajaciones tipo Debye); en principio no parece sorprendente esta discrepancia en materiales tan complejos en los que es fácil imaginar que haya una distribución continua de tiempos de relajación (distribución de pesos moleculares por ejemplo). Este comportamiento, como veremos, se describe bien mediante una función de relajación extendida o de Kohlraush-Williams-Watts).^{3,4}

El modelo anterior se puede ampliar a infinitos elementos de Maxwell y de Voigt con una distribución de tiempos de relajación o de retardo; que vienen caracterizados por los espectros de *relajación* $H(\ln\tau)$ y de *retardo* $L(\ln\tau)$.

$$\begin{aligned} G(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln\tau) e^{-t/\tau} d(\ln\tau) \\ J(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} L(\ln\tau) [1 - e^{-t/\tau}] d(\ln\tau) \end{aligned} \quad (5,13)$$

También sería posible el cálculo de las funciones viscoelásticas dinámicas a partir de estos espectros a partir de:

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} H(\ln\tau) d(\ln\tau) \\ G''(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} H(\ln\tau) d(\ln\tau) \end{aligned} \quad (5,14)$$

Y de igual forma la fluencia:

$$J'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} H(\ln \tau) d(\ln \tau)$$

$$J''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} H(\ln \tau) d(\ln \tau) \quad (5,15)$$

La interrelación entre las diversas magnitudes se esquematiza en la Figura 5.4. El conocimiento de ambos espectros es importante ya que H es muy útil para los procesos rápidos mientras que L refleja mejor los más largos.

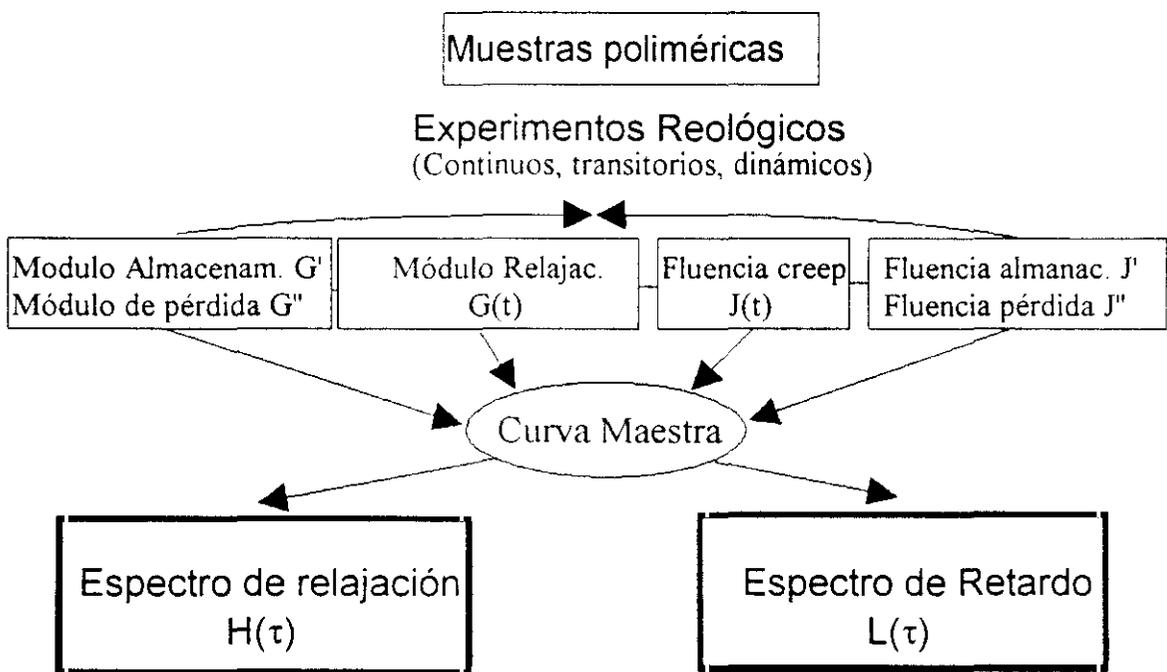


Figura 5.4. Esquema de la interrelación entre propiedades viscoelásticas.

5.1.6. Descripción de las regiones viscoelásticas de polímeros.

Se pueden distinguir tres regiones bien diferenciadas: zona vítrea, zona de relajación vítrea-caucho, región de Plateau y zona terminal.

En la zona vítrea el módulo de relajación G (t) y la fluencia J(t) tienen valores cercanos a 10⁹ Pa y 10⁻⁹ Pa⁻¹ respectivamente, es decir el polímero se encuentra en

estado vítreo. Las funciones varían muy poco ya que los tiempos de medida son muy cortos con respecto a los tiempos envueltos en los cambios configuracionales de mediano y largo alcance. Existen sin embargo respuestas rápidas en esta región (transiciones β), atribuídas a movimientos locales del esqueleto molecular así como a grupos laterales con un abanico de tiempos de relajación y el cambio no suele ser brusco. De todas formas, la energía térmica es insuficiente para sobrepasar las barreras potenciales de los movimientos de traslación y rotación de los segmentos en conjunto

En la zona de relajación se produce un cambio brusco de las magnitudes reológicas (de varios órdenes de magnitud); a medida que el tiempo aumenta, el valor de J por ejemplo cambia al correspondiente a un caucho $\approx 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$. El valor de $G(t)$ varía a cualquier $T > T_g$ desde los dos extremos correspondientes al estado vítreo y al caucho siendo, cuanto mayor es la temperatura, menor el tiempo necesario para lograr este cambio. Se producen movimientos difusionales, los segmentos son libres de moverse. Las propiedades viscoelásticas están determinadas por reagrupamientos configuracionales de pocos segmentos moleculares, de forma que los enmarañamientos intermoleculares no juegan un papel importante. La forma de las curvas no es pues, afectada por el peso molecular, sólo la presencia de disolventes puede desplazar el espectro de relajación.

En la escala de tiempos o frecuencias se alcanza una región en la que G permanece prácticamente constante, es la zona del plateau. Separa la zona de transición de tiempos de relajación cortos de la zona terminal. Los movimientos difusionales de los segmentos continúan. Por otro lado los movimientos cooperativo de largo alcance, que permitiría movimientos traslacionales de macromoléculas completas, están todavía restringidos por la existencia de interacciones locales fuertes entre cadenas vecinas. En el caso de polímeros de entrecruzamiento estas interacciones son enlaces químicos. En polímeros lineales se habla de enmarañamientos intermoleculares.

La zona terminal el comportamiento es distinto dependiendo de que hablemos de polímeros de entrecruzamiento o lineales. Los primeros mantienen sus enlaces y el módulo cambia muy ligeramente con la temperatura, hasta que se produce la degradación del polímero. En el segundo se producen movimientos traslacionales de las macromoléculas y si el esfuerzo continúa se produce un flujo de materia y el polímero no recuperará su forma inicial. El módulo va cayendo hasta que se convierte en un líquido viscoso incapaz de mantener la forma.

Es en esta zona donde el peso molecular tiene influencia y es lógico esperar caídas más pronunciadas al disminuir el mismo. La relajación vítrea no se ve casi afectada por el peso molecular, aunque si éste es muy pequeño la transición llega a no aparecer ya que las cadenas son demasiado cortas para formar los enmarañamientos de la zona de plateau.

La variación de los parámetros viscoelásticos se pueden estudiar tanto de la frecuencia como de la temperatura. Aunque la variación de los módulos con la frecuencia sea más fácil de correlacionar con las teorías actuales, generalmente se mide la variación con la frecuencia.

Cuando se estudia la variación del módulo con la temperatura a frecuencia constante, el módulo de almacenamiento G' disminuye al aumentar la temperatura, siendo esta disminución más acusada en la zona de relajación. En cuanto a $\tan \delta$ presenta máximos de intensidad variable a temperaturas un poco inferiores a las que aparecen con G'' . Estos máximos dependen generalmente de la frecuencia de trabajo relacionado según la ley de Arrhenius:

$$f = f_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad (5,16)$$

en donde ΔH es la energía de activación del proceso de relajación. En el caso de la transición vítrea esto no se cumple y el proceso se ajusta a la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF) que trataremos más adelante.

Por tanto, parece claro que un estado viscoelástico completo exige realizar medidas en un amplio intervalo de temperaturas y de frecuencias, siendo razonable esperar que a frecuencias bajas, los resultados sean aproximadamente iguales a los obtenidos con técnicas de seudoequilibrio como DSC.

5.1.7. Principio de superposición tiempo-temperatura

Ya hemos visto anteriormente que las zonas viscoelásticas de los polímeros pueden observarse tomando como variable el tiempo o la temperatura, lo que llevaría a pensar que el tiempo y la temperatura producen los mismos efectos. Esto es importante, ya que en la práctica sería imposible barrer todas las zonas de viscoelasticidad variando el tiempo y a una temperatura fija. ¡se necesitarían periodos de años y siglos!

El principio de superposición tiempo - temperatura es aplicable a sistemas *termoreológicamente simples*, es decir donde todos los procesos de relajación moleculares con diferentes tiempos de relajación característicos tienen la misma dependencia con la temperatura.

El principio de superposición permite incrementar la temperatura y realizar el experimento de relajación en la misma escala de tiempo razonable. La Figura 5.5 ilustra este hecho para el experimento de relajación elástica de tensión $E(t)$. La zona de la izquierda representa los datos experimentales a diversas temperaturas. Si nos fijamos, estos datos se pueden superponer sobre los de una temperatura de referencia (en el caso de la figura la T_3) desplazando las curvas individuales una por una y consecutivamente a lo largo del eje $\lg t$ a ambos lados de los datos de la temperatura de referencia. Esto produce una curva continua que se extiende en varias décadas de $\log t$. La curva construida se denomina *curva maestra* esa temperatura de referencia, y el desplazamiento a cada temperatura el *factor de desplazamiento* a_T .

Sin embargo hay un cambio inherente del módulo debido al cambio de temperatura que se expresa en una desviación vertical de las curvas, este incremento se puede considerar lineal para una red de caucho; además se debe considerar el cambio de densidad para cada temperatura. Teneiendo en cuenta estas consideraciones es posible conocer el módulo a un tiempo t y a la temperatura de referencia T_0 a partir de los datos a otra temperatura:⁵

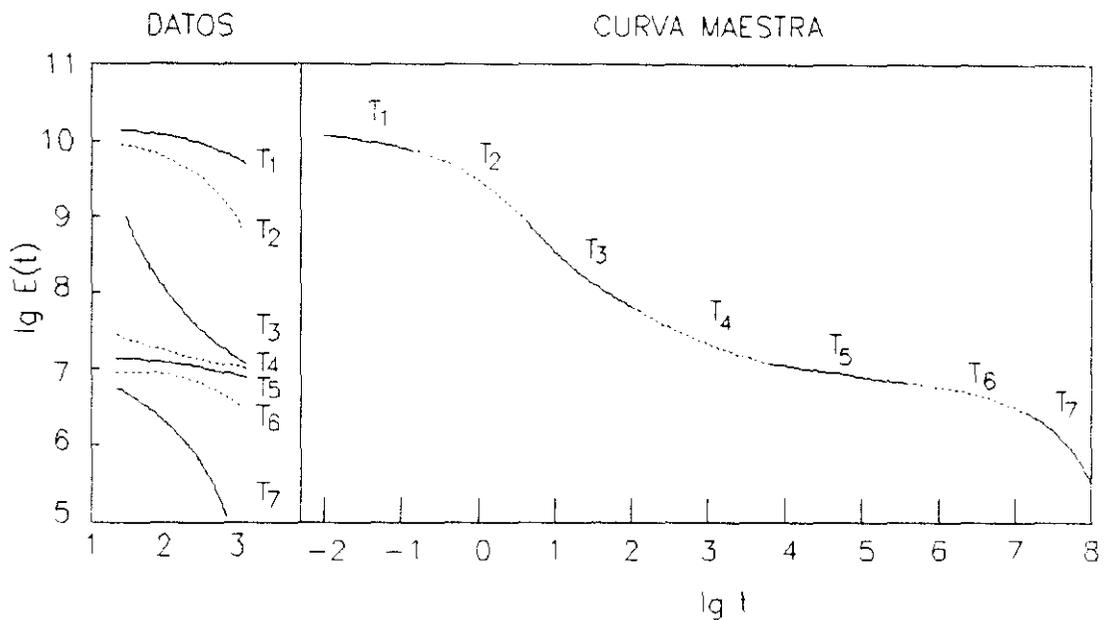


Figura 5.5. Principio de superposición tiempo-temperatura. El desplazamiento de las curvas de la izquierda permite obtener el comportamiento de $E(t)$ en una escala de tiempos mayor (9 décadas) que lo medido experimentalmente (3 décadas)

$$E(T_0, t) = \frac{\rho_0 T_0}{\rho T} E(T, t/a_T) \quad (5,17)$$

Se ha encontrado una correlación empírica que describe la variación del factor de desplazamiento a_T con la temperatura. Esta ecuación es:

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (5,18)$$

llamada WLF (Williams, Landel y Ferry) y que corresponde a una variación de la viscosidad descrita por la ecuación de Doolittle (ecuación que expresa la viscosidad η dependiente de la fracción de volumen libre).⁶ Generalmente se suele elegir la T_g

como la temperatura de referencia y las constantes C_1 y C_2 se consideraron universales ($C_1 = 17.4$ y $C_2 = 51.6$ °C),¹ si bien se observan pequeñas diferencias entre los distintos polímeros. a_T se puede también definir como el cociente entre los tiempos de relajación a las temperaturas T y T_0 .

$$\log a_T = \log(\tau/\tau_0) \quad (5,19)$$

Como hemos dicho, este comportamiento indica que los tiempos de relajación de los diferentes mecanismos viscoelásticos tiene la misma dependencia con la temperatura.

Puesto que en el anterior capítulo hemos descrito la dependencia de T_g con la composición para el P4HS + PVAc, en el presente comenzaremos el estudio de su comportamiento viscoelástico.

5.2.EXPERIMENTAL

5.2.1.Descripción de la técnica experimental.

Hemos utilizado para las medidas un equipo comercial, el Analizador Térmico Mecánico-Dinámico de POLYMER LABORATORIES (PL-DMTA⁷). El PL-DMTA proporciona un esfuerzo sinusoidal a la muestra de tres modos distintos: flexión, cizalla y tensión; y determina el módulo complejo y el desfase en función de la temperatura y/o de la frecuencia.

El PL-DMTA consta de tres componentes: el módulo de medida, el analizador microcomputerizado y el programador de temperatura.

5.2.1.1.Módulo de medida:

Consta de la cámara de temperatura desmontable, la base del imán electromagnético, un transductor de desplazamiento y un soporte para la colocación de las muestras.

Mediante un oscilador electromagnético se regula el desplazamiento del eje de transmisión, en el otro extremo éste se halla en contacto con la muestra mediante una mordaza a la misma altura que el soporte rígido sobre el que también se sujeta la muestra. Ésta se coloca entre los dos tipos de soporte el móvil y el rígido de varias formas dependiendo del tipo de medida y del material. cerca se encuentra la sonda termométrica (termistor) de platino de 100Ω . La fuerza máxima del vibrador es de aproximadamente 12 N y el intervalo de rigidez que se puede medir es de 0.4 a 20000 kN/m y un tamaño máximo de muestra de 46x12x3 mm.

La cámara de temperatura permite aislar el sistema y controlar la temperatura. Se pueden hacer medidas a temperaturas desde -150°C hasta 300°C . Lo primero se

consigue circulando nitrógeno líquido en el serpentín que tiene la cámara; las altas temperaturas por medio de un calefactor eléctrico incorporado.

5.2.1.2.Unidad de Análisis-Dinámico.

Genera y controla la señal sinusoidal aplicada a la muestra a la vez que mide el desplazamiento resultante. Entonces analiza las dos señales para proporcionar los resultados relacionados con el comportamiento dinámico de la muestra. esto se hace por comparación de la señal amplificada de salida del transductor presente en el Módulo de Medida con la señal de la corriente aplicada al eje móvil.

La frecuencia de oscilación puede ser seleccionada desde 0.01 a 200Hz y es independiente de la rigidez de la muestra. La tensión es proporcional al desplazamiento del soporte móvil y es medida por el transductor.

5.2.1.3.Programador de temperatura.

Proporciona potencia a las aletas calefactoras internas de la cámara de temperatura. El intervalo de temperatura es de -150 a 300°C. se pueden programar rampas de calentamiento y enfriamiento entre 0.1 a 20°C/min. Permite ciclos entre dos límites de temperaturas, así como la termostatación de muestras a una temperatura determinada con una estabilidad de $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ en periodos de una hora y una exactitud mayor que $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. Las velocidades de barridos pueden ser de hasta 5°C/min; la temperatura mostrada por el aparato es precisa dentro de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ siendo la reproducibilidad mejor que 1°C.

Antes de insertar las muestras es necesario elegir el modo de medida, la forma de sujeción y realizar una calibración con la configuración elegida.

La elección de las mordazas adecuadas para la sujeción de las muestras dependiendo del modo de medida: flexión, cizalla o tensión. En el caso del modo de flexión existen dos modos de situar las muestras en los soportes: con apoyo (cantilever) único o doble. La Figura 5.6 muestra las dos formas de sujetar las muestras.

Para tener buenos resultados es necesario optimizar los diversos factores que entran en juego en este tipo de medidas.

5.2.2. Modo de trabajo

El intervalo de variación del módulo de almacenamiento que esperamos. Dependiendo del modo de trabajo elegido podemos tener intervalos mayores o menores de respuesta. Éstos son aproximadamente:

Flexión	$10^5 - 10^{11}$ Pa
Cizallamiento	$10^1 - 3 \cdot 10^8$ Pa
Tensión	$10^5 - 10^{11}$ Pa

La forma que puede adquirir la muestra (p.ej. película, barra, fibra...). Ésta, junto con su módulo de almacenamiento, dicta el intervalo de rigidez que no debe exceder el del Analizador.

Los errores de medida son mayores en el modo de flexión aunque en la práctica sea el más sencillo de realizar.

5.2.3. La rigidez de la muestra

Conviene diferenciar la rigidez del módulo. Por ejemplo, un material muy alargado con un módulo alto puede resultar tan rígido como otro más corto pero de menor módulo. La rigidez pues, depende de la geometría y es la magnitud kE' (o kG' en el modo de cizallamiento). El PL-DMTA muestra el $\log(kE')$ y el intervalo

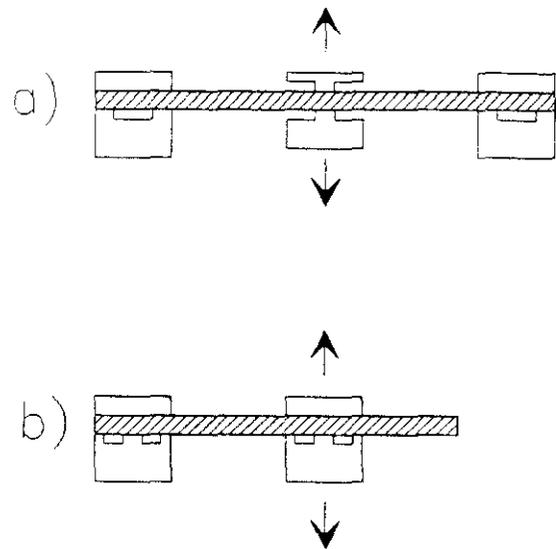


Figura 5.6. Las dos formas de sujeción de la muestra en el modo de flexión del PL-DMTA: a) Con apoyo doble y b) con apoyo simple.

permitido por el aparato es de $90 < kE' < 5 \cdot 10^6$ N/m. Es por ello que dependiendo del material que queramos utilizar, es decir, del módulo esperado, utilizaremos una geometría apropiada para que la rigidez de la muestra se encuentre en los límites mencionados anteriormente. En el modo de flexión el factor geométrico incluye la longitud y el espesor al cubo y se pueden conseguir variaciones importantes de rigidez variando estas magnitudes; como el espesor no suele poderse cambiar fácilmente lo que se hace es variar la longitud cambiando la posición de las mordazas en la muestra. Esto sólo requiere colocar un tipo u otro de soporte.

En el caso del modo de flexión la constante k se obtiene a partir del momento de inercia en la sección de corte de la muestra. El módulo se corrige por un factor que depende de la contribución de la tensión de cizalla pueda ejercer. Para una barra flexible sujeta rígidamente de sus extremos y desplazada por su punto medio con el centro obligado a permanecer paralelo a los extremos:

$$k = \frac{a (e/l)^3}{1 + 2.9 (e/l)^2} \quad (5,20)$$

donde a es la anchura, e el espesor y l la longitud. La corrección por cizalla $[1 + 2.9 (e/l)^2]$ es en promedio.

Cuando la muestra puede sufrir grandes cambios en sus dimensiones se recomienda la disposición de sujeción única (single cantilever) ya que el soporte móvil tiene una cierta holgura y puede absorber estos cambios dimensionales. La otra forma de sujeción puede dar valores muy bajos si lo que hace la muestra es expandirse o muy altos si se contrae.

También es importante un par de fuerzas apropiado en las mordazas que sujetan el sólido, ya que al apretar se reduce la cantidad de muestra bajo las mordazas que puede moverse, reduciendo la longitud efectiva libre e incrementando el módulo. Si el material es vítreo se llega a un límite en el que el módulo ya no cambia apreciablemente. No pasa lo mismo con los cauchos ya que un excesivo par de fuerzas

comprime a la muestra y la puede deformar. La longitud efectiva aumenta al rebosar el polímero causando un descenso del módulo.

La elección del nivel de deformación depende del tamaño de la muestra, su rigidez y su no linealidad. En el modo de flexión el desplazamiento no debe exceder el 10% del espesor de la muestra. Un material semicristalino se puede medir mejor usando desplazamientos más cortos y reducir los efectos del comportamiento no lineal. Por otro lado se consiguen mejores relaciones señal/ruido con deformaciones grandes si la muestra lo permite.

En cuanto a la frecuencia de medida se suele considerar 1 Hz como estándar aunque para estudios más detallados se utiliza el intervalo 0.1 - 30Hz. Las medidas a muy baja frecuencia (<0.1Hz) tienen la desventaja de que requieren mucho tiempo de medida, lo que hace que la muestra se deforme a $T > T_g$.

La velocidad de calentamiento apropiada esta condicionada por dos factores: La diferencia de temperatura entre el termistor y la muestra, y la velocidad de adquisición de datos. Como regla general son aceptables velocidades de 2-4 °C/min aunque se pueden alcanzar hasta 20°C/min. Los barridos de temperaturas multifrecuencias requieren velocidades entre 0.5 - 2°C/min ya que la adquisición de datos tarda desde 30 s. a 2 min. dependiendo de las frecuencias seleccionadas.

Conocida la constante geométrica de la muestra el aparato calcula lgE' y $tg\delta$ a partir de la ecuación de movimiento del sistema previa calibración:

$$F_p \text{sen}(\omega t) = M\ddot{x} + \left(\eta + \frac{S''}{\omega} + \frac{kE''}{\omega}\right)\dot{x} + (S' + kE')x \quad (5,21)$$

donde F_p es fuerza punta del vibrador, M la masa del sistema vibrante, S' y S'' las rigideces de almacenamiento y complejas de la suspensión mecánica, η un término de pérdida viscoso, x el desplazamiento axial y ω la frecuencia angular.

5.2.4. Sustancias

De nuevo hemos utilizado los mismos polímeros que los utilizados en el Capítulo 2. Equilibrio Líquido-Vapor: el P4HS(1500) y el PVAc(90000). Las muestras se prepararon de la siguiente forma: una vez obtenido el polímero puro o las mezclas (estas últimas por evaporación de acetona como ya hemos descrito) se comprimían en un molde de teflón de las dimensiones 2x6x20 mm, calentando posteriormente diez grados por encima de la T_g a vacío durante diez horas. Finalmente se suspendía la calefacción y se permitía a la muestra alcanzar, todavía a vacío, la temperatura ambiente durante doce horas más.

Se han estudiado el PVAc y varias mezclas con P4HS. Es necesario destacar la extrema dificultad en la preparación de muestras con un alto contenido en P4HS. Como ya hemos comentado, el P4HS posee una T_g elevada y es muy complicado su manejo a temperatura ambiente al ser muy frágil, lo que ha impedido obtener sólidos homogéneos para este tipo de medidas.

Las medidas se realizaron en el modo de flexión y la disposición de la muestra fue con sujeción única (*single cantilever*) que permitía cambios de volumen de las muestras. La velocidad de calentamiento fue de 1 °C/min y la frecuencia de 1Hz. Se realizaron por lo menos tres medidas de cada muestra aceptando los resultados sólo cuando coincidían dentro del error experimental. Se tuvo especial cuidado de comprobar que no existían fenómenos de histéresis apreciables. El PVAc y la mezcla P4HS + PVAc 80% se midieron a varias frecuencias entre 0.3 y 30 Hz, mientras que a 1 Hz fue posible barrer casi todo el intervalo de concentraciones.

5.3.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1.Comportamiento reológico de la mezcla.

Los resultados de E' , E'' y $\text{tg}\delta$ en función de la temperatura y de la composición de la mezcla de polímeros en las Figuras 5.7, 5.8 y 5.9. Los valores son los esperados para este tipo de polímeros lineales: E'' y $\text{tg}\delta$ presentan máximos muy pronunciados separados de 20 a 30°C en la zona de transición vítrea medida por DSC. Al pasar este máximo existe un mínimo; a $T < T_g$ los segmentos están congelados y las deformaciones producidas son de tipo elástico, los desplazamientos que darían origen a un flujo viscoso son pocos. A $T > T_g$, por el contrario, los segmentos son libres de moverse y aunque hay flujo, éste no sufre ninguna resistencia. Esto se corresponde con los dos mínimos de las magnitudes estudiadas, el máximo se puede entender como una situación intermedia. E'' exhibe el máximo unos pocos grados por debajo del máximo de $\text{tg}\delta$. A 1Hz éste se puede comparar con los valores obtenidos por medidas pVT Para las mezclas ricas en PVAc el máximo en E'' se acerca más a lo obtenido en DSC. La constancia de la presencia de picos únicos da una idea de un alto grado de compatibilidad de los polímeros, y como cabía esperar se produce un ligero ensanchamiento a composiciones intermedias.⁸

5.3.2.Curvas maestras

Las Figuras 5.10 y 5.12 muestran E'' como una función de T (a varias frecuencias) y las Figuras 5.11 y 5.13 en función de la frecuencia (a varias temperaturas alrededor de la T_g) para el PVAc y para una mezcla del 80% en PVAc

respectivamente. Estas últimas nos van a permitir construir las curvas maestras posteriormente.

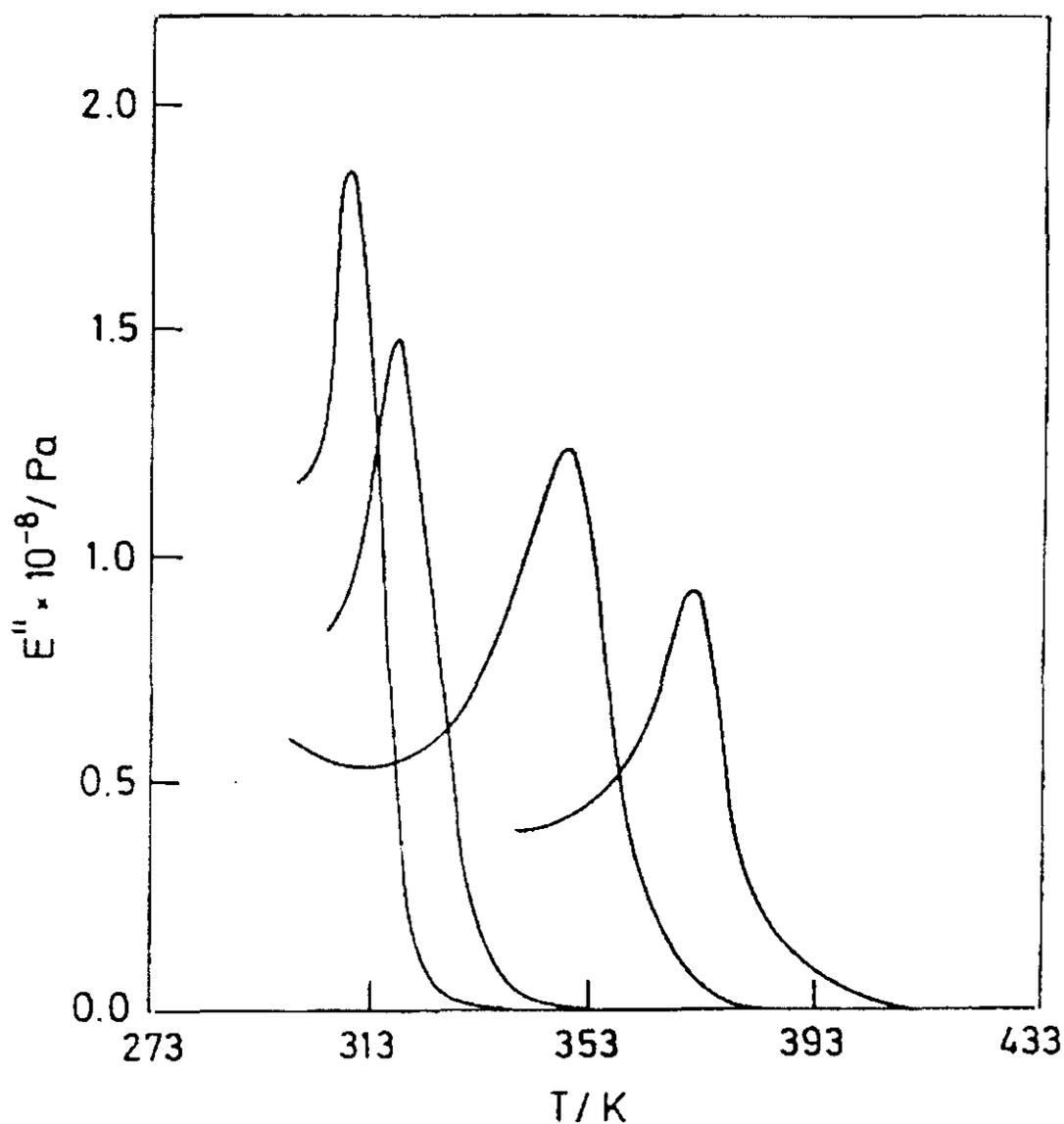


Figura 5.7. Resultados experimentales de E'' en función de la temperatura para mezclas de diversas proporciones de PVAc (de izda. a drcha. 100, 80, 50 y 30% respectivamente) a la frecuencia de 1 Hz.

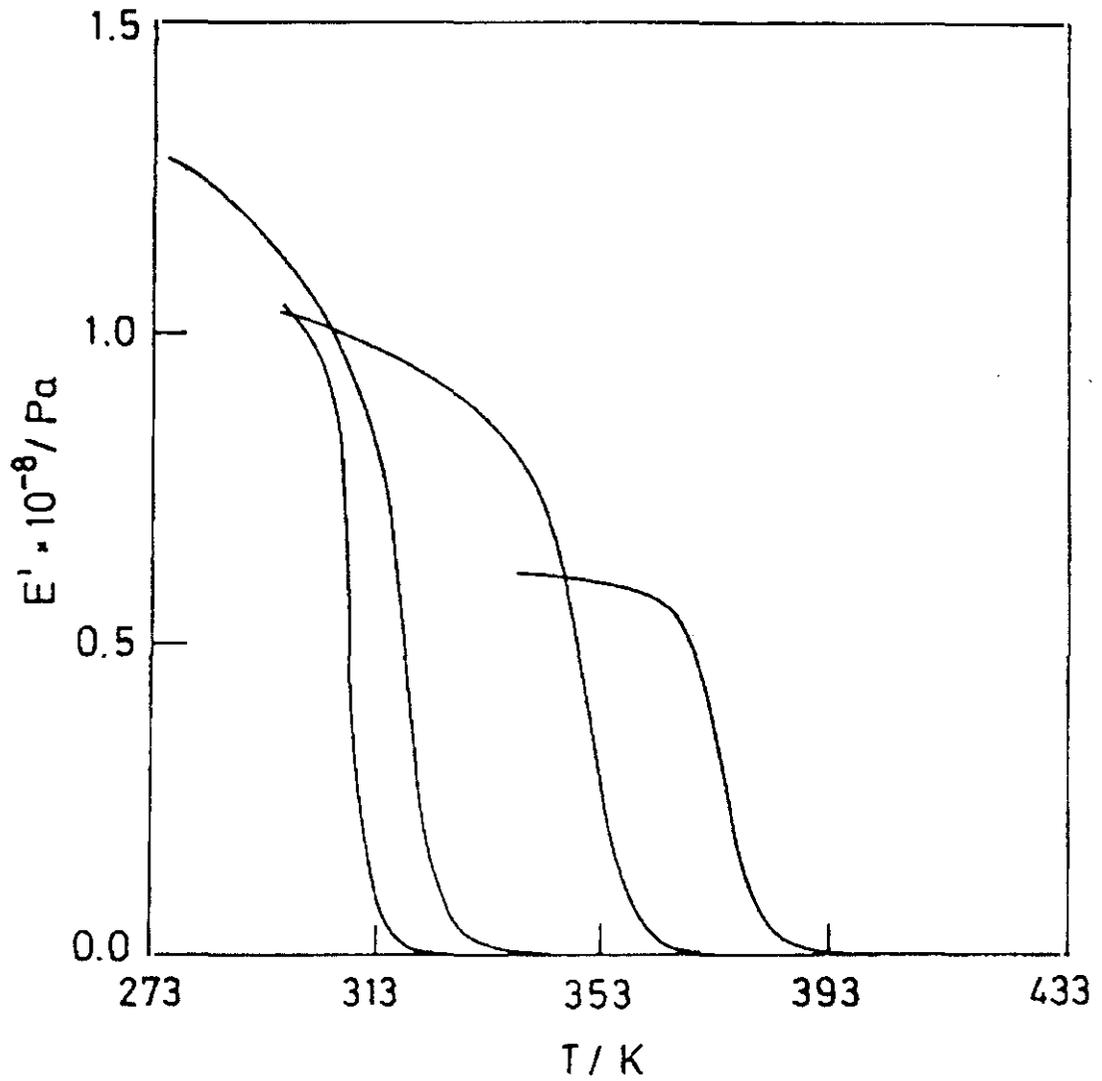


Figura 5.8. Resultados experimentales de E' en función de la temperatura para mezclas de diversas proporciones de PVAc (de izda. a drcha. 100, 80, 50 y 30% respectivamente) a la frecuencia de 1Hz.

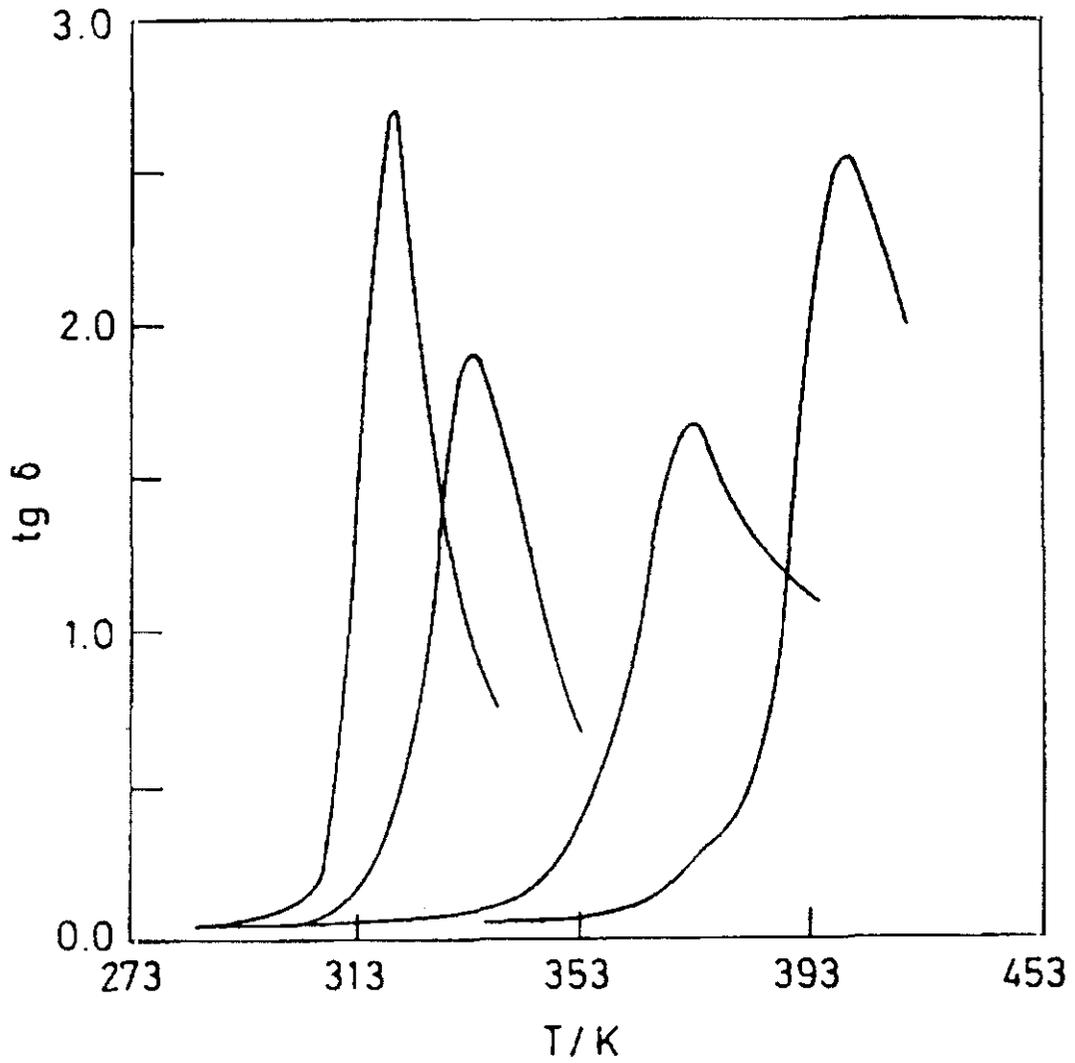


Figura 5.9. Resultados experimentales de $\text{tg } \delta$ en función de la temperatura para mezclas de diversas proporciones de PVAc (de izda. a drcha. 100, 80, 50 y 30% respectivamente) a la frecuencia de 1Hz.

Aunque el intervalo de frecuencias es limitado, estudios previos parecen indicar que el principio de superposición tiempo - temperatura puede ser aplicable a algunos polímeros puros.^{9,10,11,12} Parece sin embargo, que este principio no se cumple con carácter general,¹³ especialmente porque con gran frecuencia existe un solapamiento importante entre diferentes tipos de movimientos moleculares. Así a $T \gg T_g$ se detecta un movimiento rápido, correspondiente a la relajación α , y uno más lento (zona terminal) correspondiente a la difusión traslacional de la cadena, y que es precursora del flujo *newtoniano*.¹³ En otros casos, la existencia de movimientos más rápidos que los de la transición α , que solapan con las de ésta y que tienen distinta dependencia de la temperatura, conducen también al incumplimiento del principio de superposición t-T.⁹ En un trabajo reciente, Alegría y col.¹³ han puesto de manifiesto que cuando el intervalo de temperatura - frecuencia es suficientemente amplio, el solapamiento de la transición α y del movimiento difusional (dos procesos con tiempos de relajación sensiblemente distintos) hace que el principio de superposición tiempo - temperatura no se cumpla en polímeros puros.

El principio de superposición tiempo - temperatura pueda ser válido también para algunas mezclas de polímeros,^{14,15,16} pero no es claro si es un resultado general, puesto que puede que las relajaciones moleculares de los dos componentes tengan una distinta dependencia con la temperatura.^{17,18,19} Cuando las heterogeneidades morfológicas de un *blend* son suficientemente pequeñas (100 Å aproximadamente) pasan desapercibidas en numerosos experimentos,²⁰ de forma que sistemas miscibles en términos de la existencia de una única T_g en experimentos calorimétricos, podrían manifestar un comportamiento dinámico correspondiente a un cierto grado de heterogeneidad, que puede manifestarse, por ejemplo, en la no aplicabilidad de dicho principio.¹⁸

En mezclas, una diferencia grande de temperaturas de transición vítrea entre ambos polímeros indica que existe una diferencia significativa en la movilidad intrínseca de los componentes individuales, y cabe preguntarse hasta qué punto esta

diferencia de movilidad se mantiene en la dinámica de las dos cadenas cerca de la T_g del blend, o si existe un grado de cooperatividad importante en el movimiento de las cadenas de ambos componentes.

Este tipo de situaciones han sido estudiadas recientemente por Zhang y col.²¹ para blends de P4HS + poli(acrilato de metilo) y P4HS + poli(metacrilato de metilo); Zawada y col.²² para poli(óxido de etileno) + poli(metacrilato de metilo); Roland y Ngai¹⁸ para 1,4-poli(isopreno) + poli(viniletileno), y Chin y col.²³ para poli(óxido de 3,6-dimetilfenileno) + poliestireno.

Los resultados parecen depender de forma muy importante de la microestructura de la mezcla; así los resultados obtenidos por RMN ^{13}C para P4HS + PMA (Zhang y col.) indican un alto grado de miscibilidad (hay homogeneidad para estructuras superiores a 20-30 Å), mientras que en P4HS + PMMA la heterogeneidad se detecta en estructuras de 200-300 Å, y existe un alto grado de individualidad en la dinámica de cada una de las cadenas del blend. La simplicidad termoreológica está ligada directamente a que la dinámica de todos los movimientos existentes en el sistema muestren la misma dependencia con la temperatura,¹ por ello, sólo si hay un grado de cooperatividad suficientemente grande entre los dos tipos de cadena es posible que se cumpla el principio de superposición tiempo-temperatura.

Como hemos visto, los dos componentes de la mezcla P4HS + PVAc tienen valores de T_g apreciablemente distintos, de manera que, a pesar de aparecer una sola T_g , podemos preguntarnos si la dinámica de la transición α es única o si ambas cadenas se comportan de manera diferente, con lo que podrían observarse efectos análogos a los encontrados por Alegría y col.¹³ sin necesidad de barrer la zona α y la terminal.

Por otra parte se ha puesto de manifiesto utilizando técnicas de dispersión de luz, que existe un solapamiento entre las relajaciones α y β en numerosos polímeros, excepto para pesos moleculares bajos.^{24,25} En el blend estudiado por nosotros, uno de los componentes (P4HS) es de peso molecular inferior a aquellos para los que no hay

solapamiento entre ambos procesos; y el otro (PVAc) es de peso superior a aquellos para los que Meier⁴⁰ ha encontrado solapamiento. Esto supondría complicar el comportamiento dinámico del blend.

Una consecuencia directa de la superposición tiempo- temperatura es la posibilidad de construir un curva *maestra* para los datos de una composición determinada a la temperatura de referencia T_g . Las Figuras 5.14 y 5.15 muestran las curvas maestras de E'' para PVAc puro y para la mezcla P4HS + PVAc 80%. Se observa cómo la anchura de las curvas a la altura media es mayor que 1.14 décadas que el caso ideal de Debye donde sólo hay un tiempo de relajación. El factor de desplazamiento usado para construir las curvas maestras puede ser descrito usando la ecuación WLF —ec.(5,18)— en donde T_0 se toma próxima a la T_g del sistema (en nuestro caso las temperaturas de referencia han sido 42°C para el PVAc y 52°C para la mezcla), y C_1 y C_2 ajustados a los valores 11.0 y 71.7 K para el PVAc y 7.5 y 59.0 para la mezcla. Aunque se ha sugerido frecuentemente que las constantes C_1 y C_2 toman valores casi universales, Ferry¹ muestra claramente que hay una dispersión de valores importante. El valor aparentemente pequeño de C_1 para la mezcla es similar que el del poli(n-octilmetacrilato)¹.

Destaquemos también el hecho de que la anchura de la curva para la mezcla es mayor que la del PVAc, lo que se ha venido explicando en función de fluctuaciones de concentración que tienen lugar en la mezcla.^{26,27,28} Las interacciones entre cadenas y las correlaciones fluctúan de acuerdo a la composición local que presenta una cierta heterogeneidad a nivel microscópico, que va acompañada de heterogeneidad en el volumen libre cuando la transición se estudia con modelos de seudoequilibrio, o de la constante de acoplamiento segmento-medio cuando se discute en términos del modelo de acoplamiento.²⁶

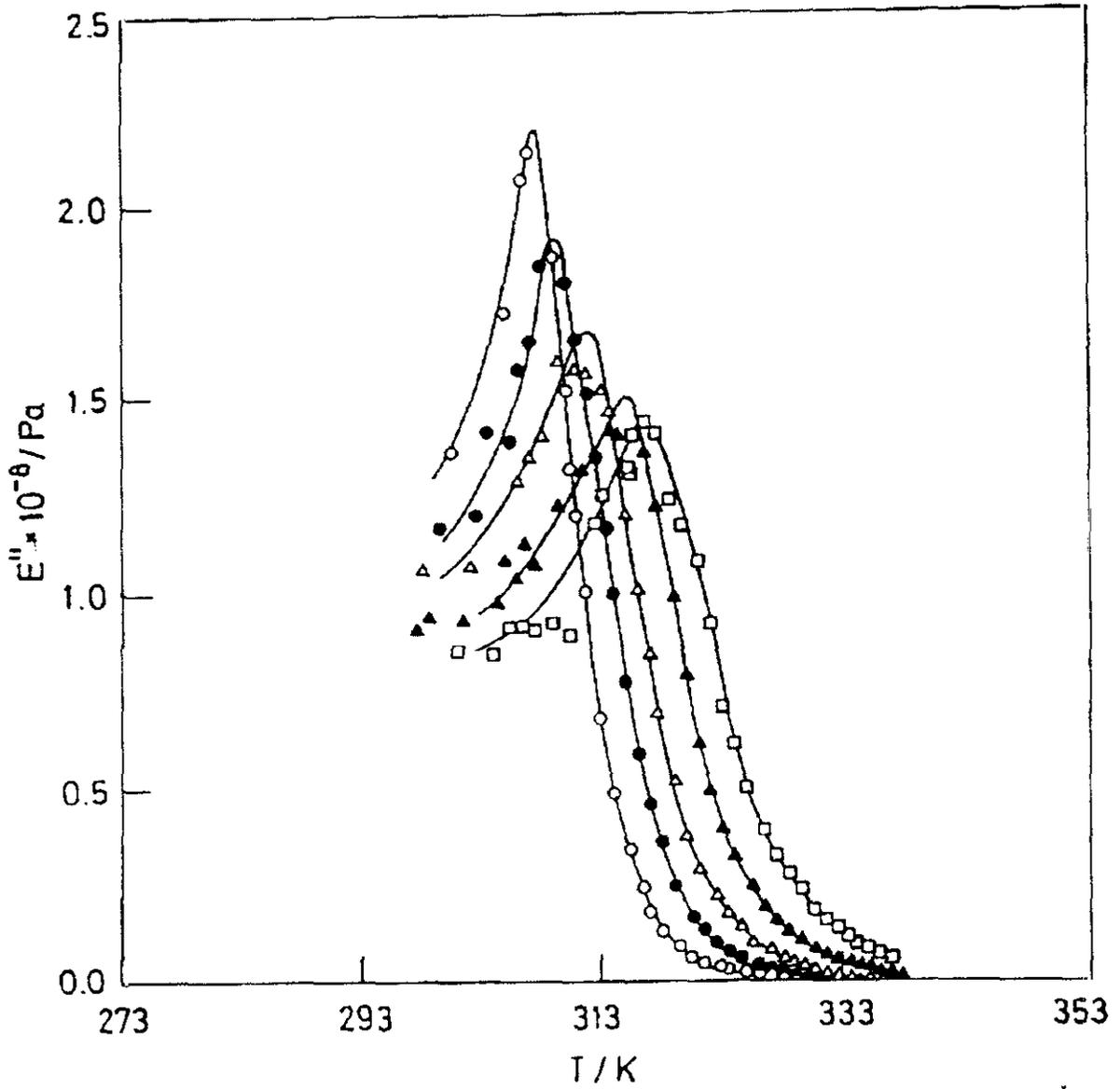


Figura 5.10. E'' en función de la temperatura y de la frecuencia para el PVAc. Las frecuencias de cada curva ordenadas del máximo mayor a menor son 0.3, 1, 3, 10 y 30 Hz

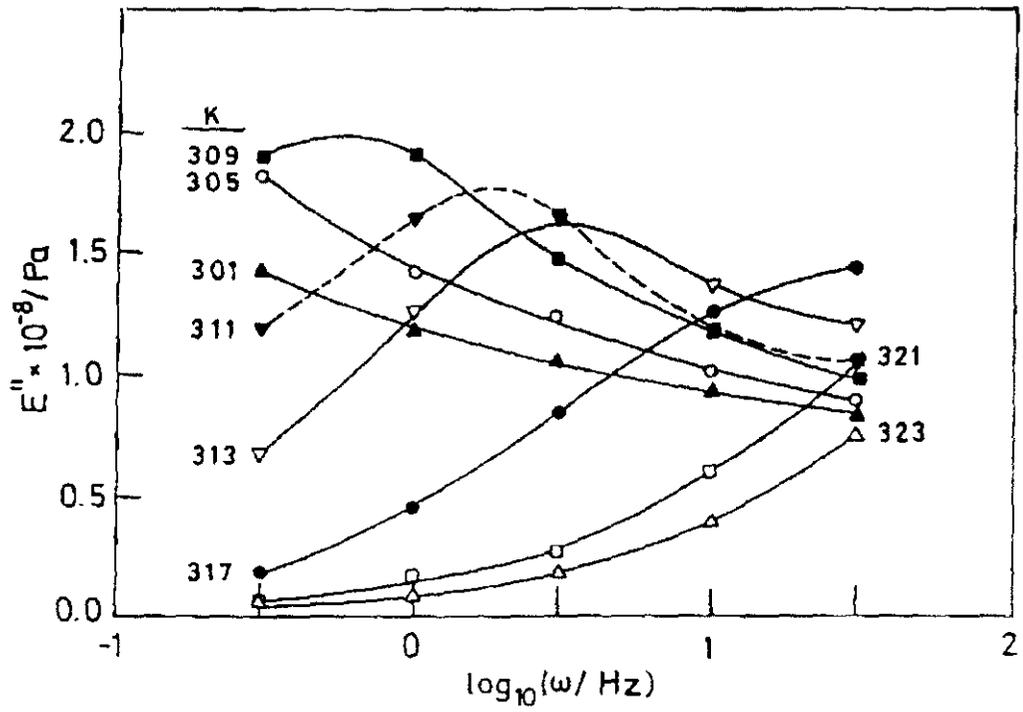


Figura 5.11. Isotermas de E'' en función del logaritmo de la frecuencia (Hz) para el PVAc obtenidas a partir de la Figura 5.10.

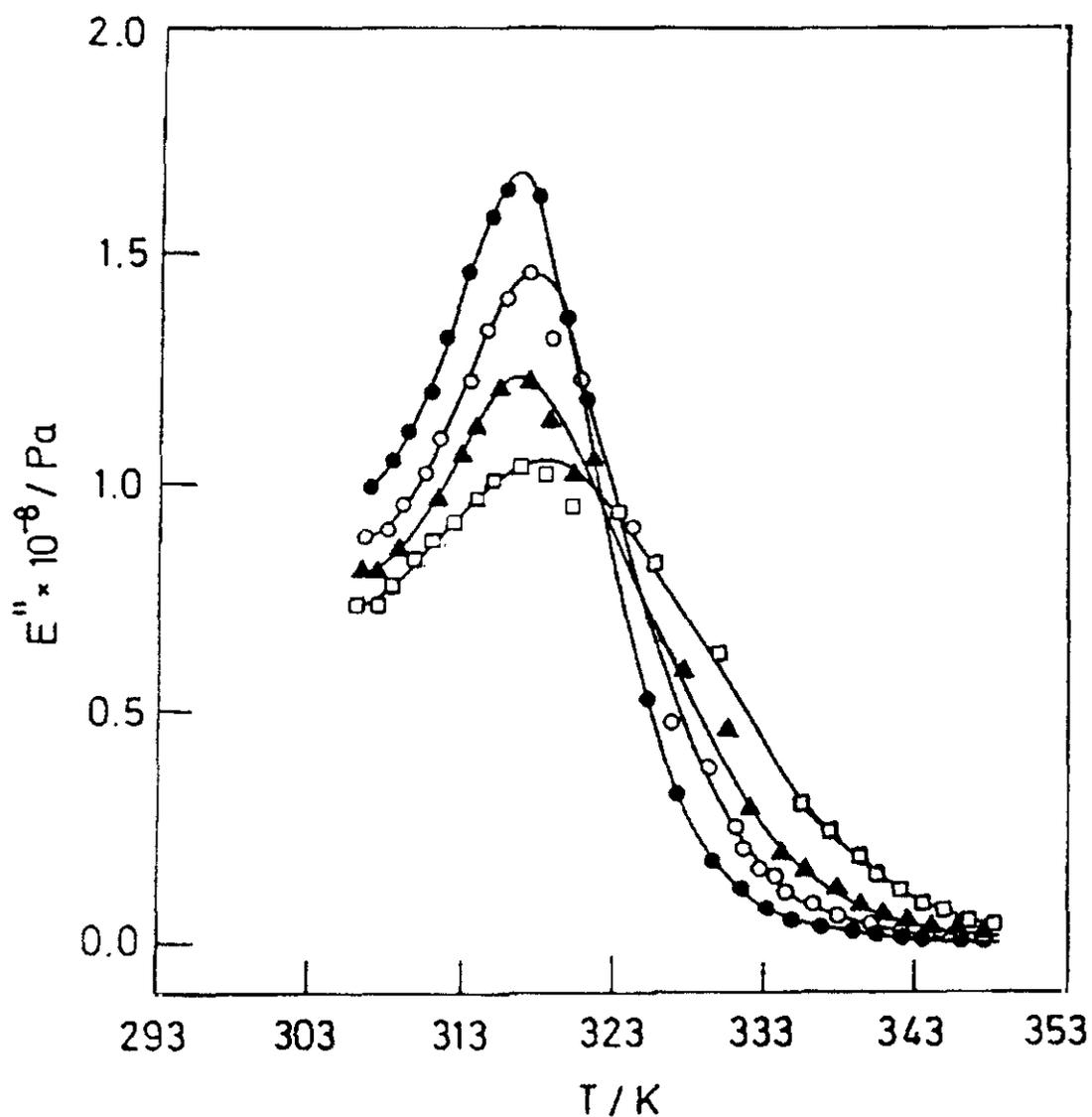


Figura 5.12. E'' en función de la temperatura y de la frecuencia para la mezcla P4HS + PVAc con 80% en peso de PVAc. Las frecuencias de cada curva ordenadas de máximo mayor a menor son 0.3, 1, 3, 10 y 30 Hz.

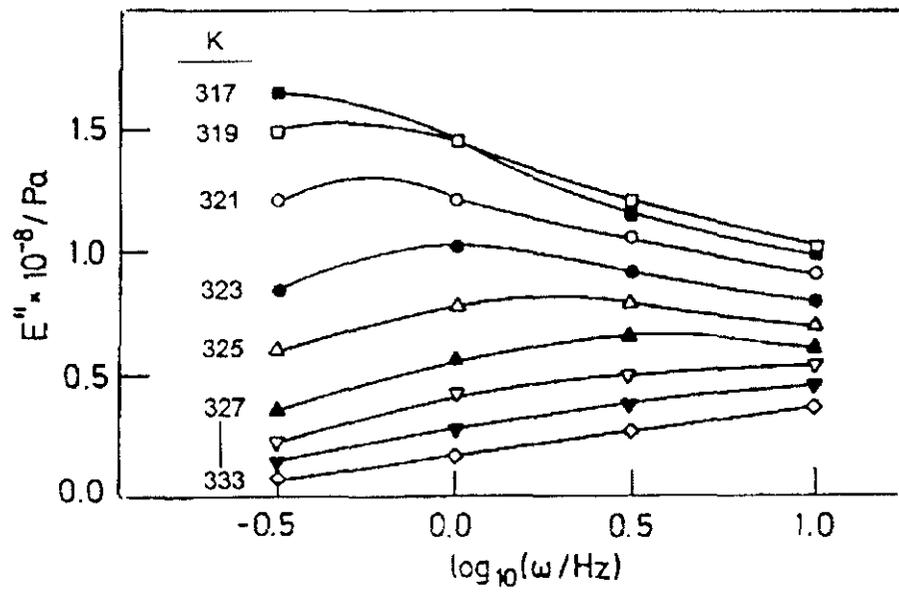


Figura 5.13. Isotermas de E'' en función del logaritmo de la frecuencia (Hz) para la mezcla P4HS + PVAc con 80% en peso de PVAc obtenidas a partir de la Figura 5.12.

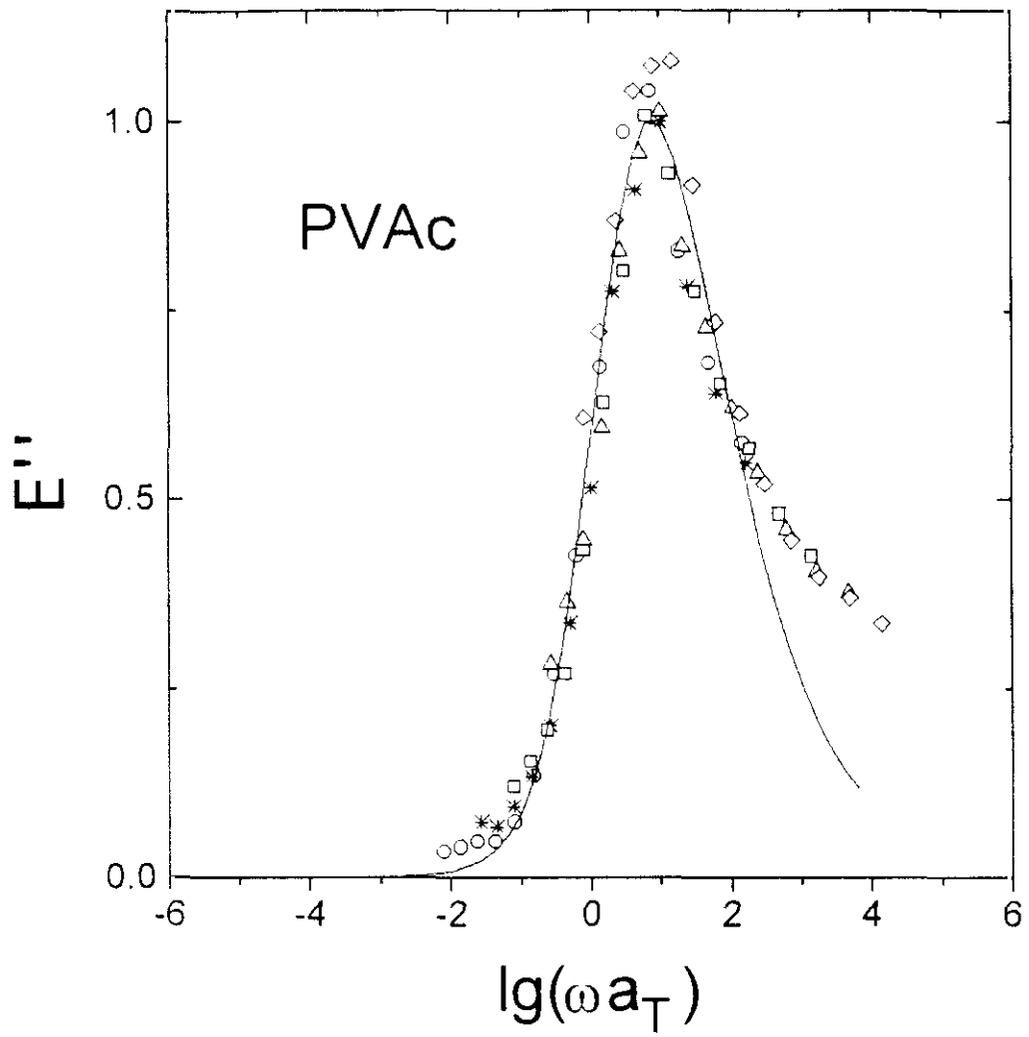


Figura 5.14. Curva Maestra para el PVAc obtenida de los experimentos de DMTA.

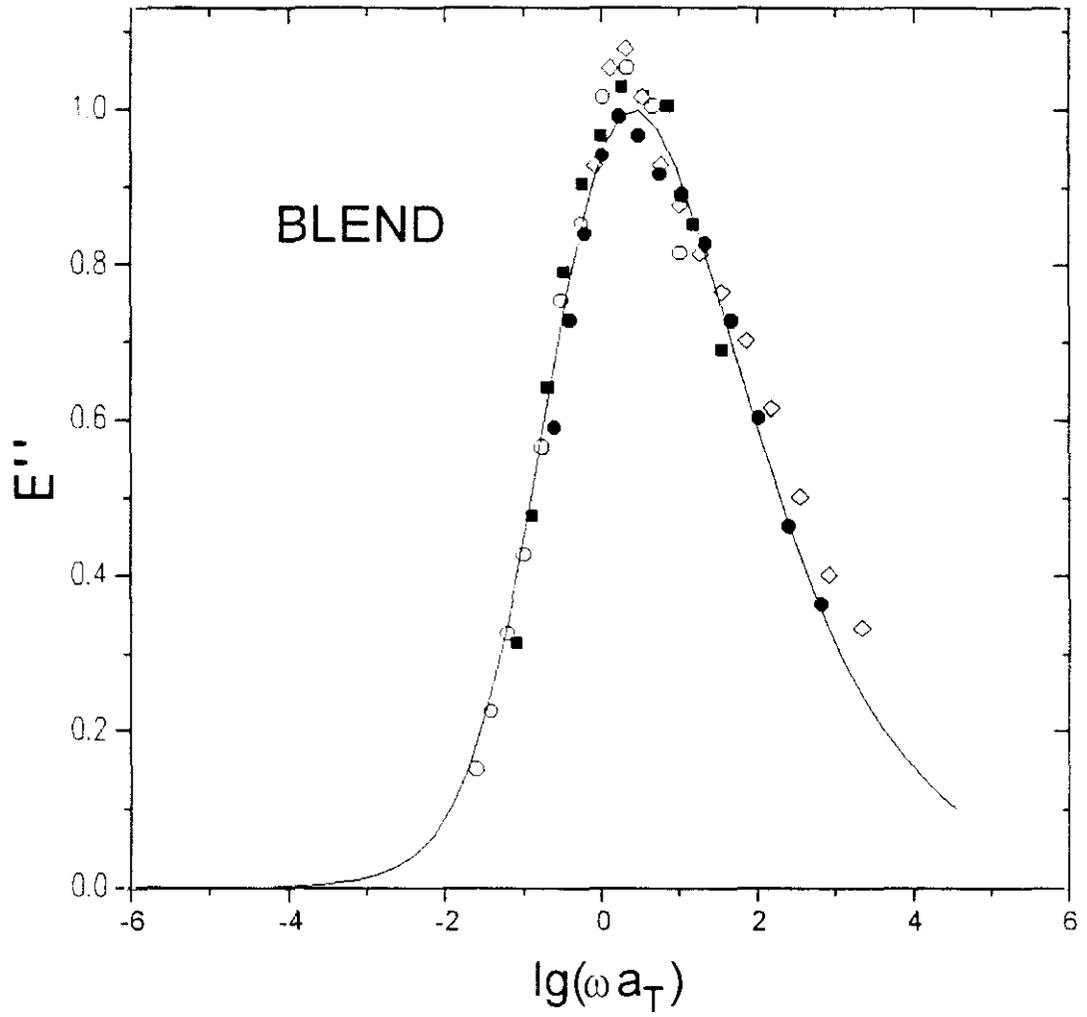


Figura 5.15. Curva Maestra para la mezcla de 80% de PVAc obtenida de los experimentos de DMTA.

5.3.3. Estudio de la relajación: Ecuación KWW

Los resultados para el PVAc puro pueden ser usados como una comprobación de la técnica experimental, ya que el polímero ya ha sido estudiado por DMTA, análisis dieléctrico y espectroscopía de correlación de fotón.

Los fenómenos de relajación en la región de la transición vítrea se comentan con detalle en el Apéndice, poniéndose de manifiesto que la función de relajación es considerablemente más ancha que las funciones típicas de Debye, y decae de acuerdo a la ley de Kohlraush-Williams-Watts (KWW):²⁹

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad 0 < \beta < 1 \quad (5,22)$$

en donde t es el tiempo, y τ es el tiempo de relajación característico. El éxito empírico de esta ley es impresionante, ajustando datos dieléctricos, mecánicos, de RMN y de difusión de luz dinámica (DLS), por lo que se ha dedicado un gran número de esfuerzos para establecer una interpretación microscópica de dicha ley (por ej. el modelo de *acoplamiento* de la relajación de Ngai aplicado a polímeros,^{30,31,32} o el de Bordewick³³,) .

La relajación del PVAc ha sido estudiada por relajación dieléctrica, y la función de relajación se ha descrito por la ec.(5,22) con $\beta = 0.56^9$. Por otro lado, la espectroscopía de correlación de fotón utilizada por Fytas y col.³⁴ proporciona $\beta = 0.36$, aunque datos previos de Tribone y col.³⁵ conducen a $\beta = 0.45$, si bien utilizando un método experimental menos fiable que el de Fytas y col.

Es posible calcular el módulo complejo G ó E correspondiente al fenómeno de relajación a partir de la función de relajación $\phi(t/\tau)$ de acuerdo con: ³⁶

$$\frac{E^*(\omega, T) - E(\infty, T)}{E(\infty, T) - E(0, T)} = \int_0^\infty \frac{d\phi(t/\tau)}{dt} e^{-i\omega t} dt \quad (5,23)$$

con $\phi(t/\tau)$ dada por la ec.(5,22).

Separando las partes real e imaginaria es posible escribir:

$$\frac{E^*(\omega, T) - E(\infty, T)}{E(\infty, T) - E(0, T)} = E'{}_n(\omega, T) + i E''{}_n(\omega, T) \quad (5,24)$$

donde los subíndices n se refieren a las correspondientes magnitudes normalizadas.

En la teoría clásica de Debye $\phi(t)$ decae exponencialmente, lo que supone considerar $\beta = 1$ en la ec.(5,21) y sería fácil calcular la ec.(5,24) . En el caso del módulo de pérdida obtendríamos el comportamiento del modelo viscoelástico de Maxwell:

$$E''{}_n = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5,25)$$

Para la función KWW la solución no es inmediata:

$$E''{}_n = z \int_0^{\infty} e^{-u^\beta} \cos zu \, du \quad (5,26)$$

donde $z = \omega\tau$. Esta integral es igual a pi veces la función de Levy simétrica $Q_\beta(z)$:³⁷

$$Q_\beta(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-u^\beta} \cos zu \, du \quad (5,27)$$

y que sólo tiene solución analítica para $\beta = 2, 1$ y $1/2$.

A menudo es posible obtener expresiones útiles para el cálculo de integrales desarrollando el integrando en algún tipo de serie. Cauchy y Winter derivaron estos desarrollos.³⁷ Son necesarias tres expresiones para cubrir todo el intervalo de valores que puede tomar z . Las dos series son:

$$Q_\beta(z) = \frac{1}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \Gamma(1 + n\beta) \operatorname{sen}(\pi n\beta/2)}{n! z^{1 + n\beta}} \quad (5,28)$$

$$Q_\beta(z) = \frac{1}{\pi\beta} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \Gamma[(2n - 1)/\beta] z^{2(n-1)}}{(2n - 2)!} \quad (5,29)$$

Puesto que estas series pueden requerir un número de términos muy grande en valores de z intermedios, es preciso recurrir a la integral (en donde se ha hecho $u = \operatorname{tg} \theta$):

$$Q_{\beta}(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{\exp(-\operatorname{tg}^{\beta} \theta) \cos(z \operatorname{tg} \theta)}{\cos^2 \theta} d\theta \quad (5,30)$$

Las ecuación (5,28) converge muy lentamente cuando z es bajo y la (5,29), aunque diverge, da buenos resultados asintóticos cuando z es muy bajo. Para valores intermedios se utiliza la ec.(5,30).

Con estas limitaciones hemos escrito un programa que permite calcular los valores de los parámetros de la ecuación KWW con los resultados experimentales de la curva maestra del módulo de pérdida del PVAc y de la mezcla. Para ello hemos normalizado las mismas y ajustado los valores calculados obtenemos un valor de β de 0.46 y de $\tau = 0.015$ para el PVAc mientras que $\beta = 0.36$ y $\tau = 0.05$ s para la mezcla. Estas curvas aparecen en la Figura 5.14 y 5.15 . Esta ligera disminución en la mezcla estaría relacionada con un mayor anchura de la función de distribución de tiempos de relajación, de la que ya hemos hecho mención.

Como puede observarse , especialmente en el PVAc puro, la curva calculada reproduce razonablemente bien la rama de baja frecuencia, excepto en valores muy bajos en el que la función KWW predice valores inferiores a los experimentales. La rama de alta frecuencia sólo se predice adecuadamente en la inmediata proximidad del máximo, mientras que los valores experimentales son mayores a los predichos para frecuencias reducidas $\omega a_{\tau} > 10^2$.

Hemos calculado las curvas maestras E'' vs. $\ln(\omega a_{\tau})$ a partir de datos de correlación de fotón y dieléctricos. Como vemos en la Figura 5.16 nuestros resultados son intermedios entre los predichos por medidas dieléctricas(DR) o de difusión de luz (DLS), cuando las frecuencias no son demasiado altas con respecto al máximo, mientras que en la parte de frecuencias altas los resultados de DMTA son bastante más

altos que los predichos. Estos resultados son los esperados en base a que $\beta(\text{DR}) > \beta(\text{DMTA}) > \beta(\text{DLS})$

El hecho de que los valores experimentales en la región de frecuencias bajas sean mayores que los predichos por una única relajación KWW se ha encontrado en trabajos anteriores de la bibliografía (se ha achacado al solapamiento de la llamada zona de relajación terminal¹³). Las discrepancias encontradas a frecuencias reducidas inferiores a 10^{-2} podrían estar relacionadas con el solapamiento con la zona de relajación terminal, debida a los movimientos de cadenas completas o trozos muy grandes de las mismas (mayores que los responsables de la transición α que origina la transición vítrea) y que, por lo tanto, vendrían caracterizados por tiempos de relajación mayores que los correspondientes a la transición α .

La región de alta frecuencia es interesante ya que, como es bien sabido, es la región en que debe esperarse la aparición de la transición β debida a movimientos rápidos de grupos laterales de la cadena del polímero, y que al ser movimientos más rápidos que los que originan la transición α , aparecen a mayor frecuencia, o lo que es igual, a frecuencia constante, aparecen a menor T . Meier y col.⁴⁰ y Patterson y Muñoz-Rojas²⁵ han puesto de manifiesto que los resultados de dispersión inelástica de luz de diversos poli(alquilacrilatos) pueden explicarse mediante la ecuación KWW cerca de la T_g cuando el peso molecular es del orden de $2 \cdot 10^4$, pero a medida que éste aumenta ($M_w \approx 7 \cdot 10^4$) es necesario considerar dos procesos de relajación que solapan parcialmente: la transición α debida a trozos de cadena, y una que ellos identifican como la transición β . En estos casos la representación de la función de correlación ha exigido utilizar una expresión del tipo:

$$\phi(t) = A_1 \exp[-(t/\tau_1)^{\beta_1}] + A_2 \exp[-(t/\tau_2)^{\beta_2}] \quad (5,32)$$

en la que cada uno de los sumandos daría cuenta de uno de los procesos de relajación. La filosofía de este procedimiento es la misma utilizada por Alegría y col.¹³ para la zona terminal.

Un solapamiento análogo entre transiciones α y β ha sido también descrito por Floudas y col.³⁸ para el bis(2-etilhexilo) ftalato —DOP— utilizando espectroscopía Rayleigh-Brillouin y difracción de neutrones, y para poli(ciclohexilmetacrilato) + DOP utilizando DMTA, relajación dieléctrica (DR) y dispersión de luz (DLS).³⁹ Boese y col.¹¹ han encontrado que los resultados de DR y DLS en poli(metilfenilsiloxano) indican solapamiento de dos transiciones, la α y la llamada zona terminal, lo que es análogo a los resultados de Alegría y col.¹³ Boese y col.¹¹ utilizan también una suma de dos ecuaciones KWW para describir sus resultados. Los datos obtenidos por DLS para el poli(n-butylacrilato) también se han descrito con dos ecuaciones KWW⁴⁰

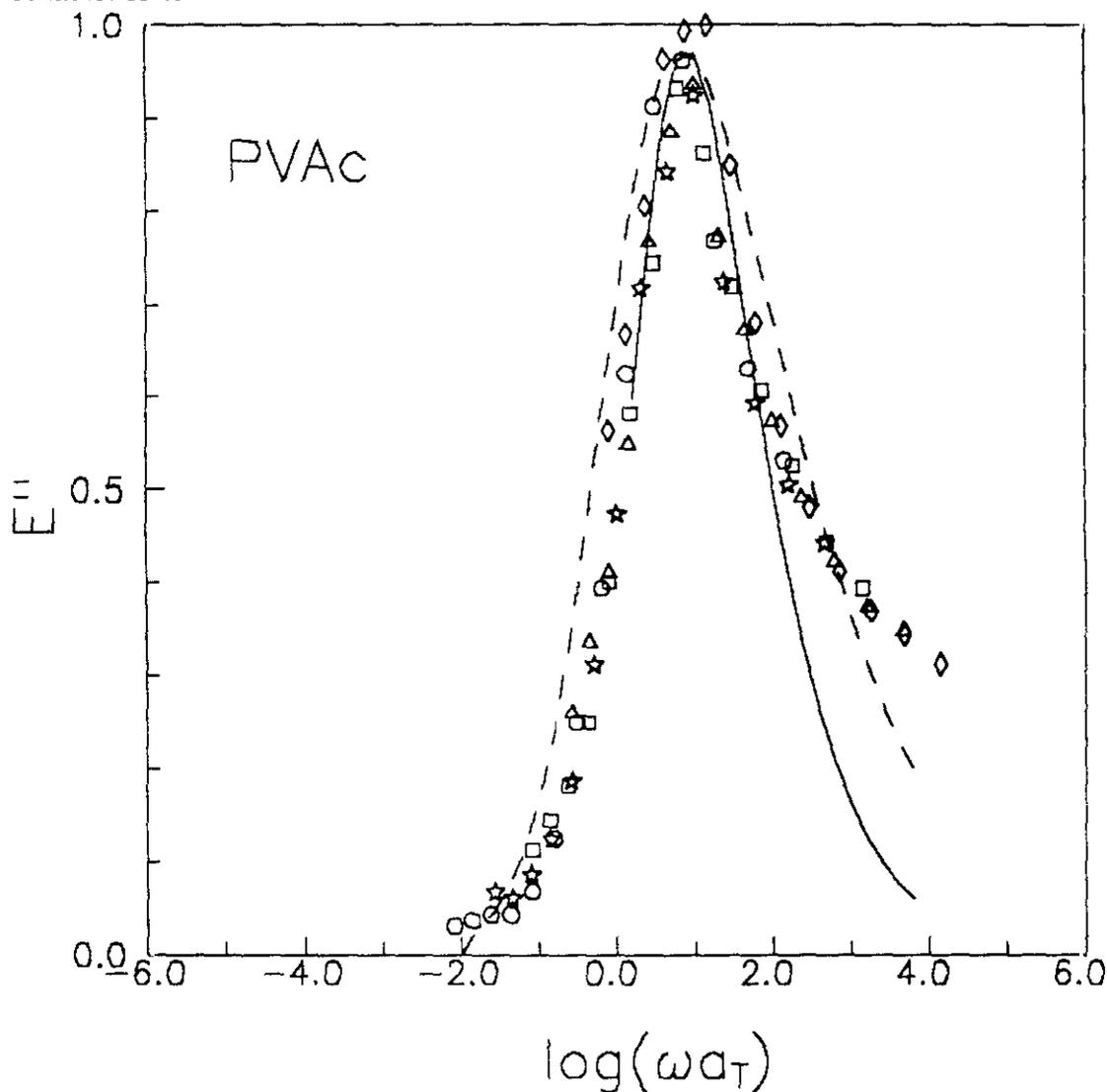


Figura 5.16. Curva maestra del PVAc obtenida a partir de los experimentos de DMTA y las que se calculan a partir de relajación dieléctrica (-----) y espectroscopía de correlación de fotón(———).

5.3.4. Transición sub- T_g

Las Figuras 5.14 y 5.15 sugieren que, de existir solapamiento de la transición α con otra, ésta vendrá caracterizada por frecuencias mayores.

Recientemente Smith y col.⁴¹ han realizado un estudio de las relajaciones del PVAc a $T < T_g$, encontrando que, además de la transición β debida al movimiento del grupo éster, existe una transición, que denominan β' , próxima a la α , y que en esencia puede considerarse una pre-transición α . Esta transición, estudiada tanto por DMTA como por relajación dieléctrica, confirma resultados previos poco concluyentes.^{42,43} La Figura 5.17 muestra los resultados del módulo de cizalla obtenidos por Smith y col.⁴¹ para el PVAc puro a frecuencias 0.49-0.27 y 2.5-3.3 Hz. Las Figuras 5.18, 5.19 y 5.20 muestran los resultados obtenidos para nuestra muestra

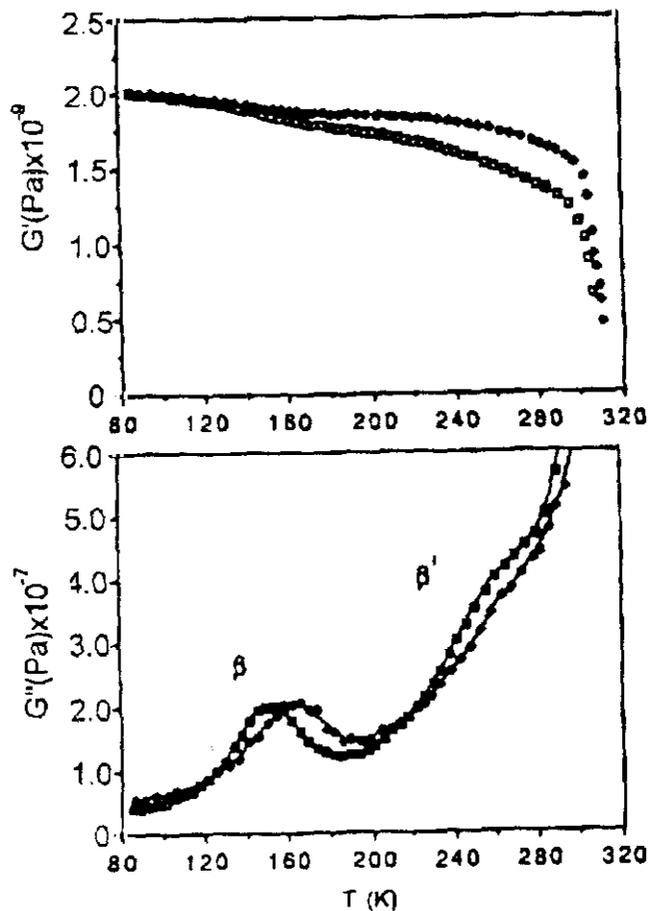


Figura 5.17. Módulo de almacenamiento G' y de pérdida G'' de cizalla obtenidos para el PVAc por Smith y col.⁴¹

de PVAc y las mezclas con un 20 y un 10% de P4HS ($w=0.8$ y $w=0.9$ respectivamente) en la región *sub-T_g*. Para frecuencias análogas, los resultados obtenidos por nosotros para E'' son comparables a los obtenidos para G'' por Smith y col., si bien, en el caso de E'' , la transición β' es algo más acusada y separada de la α que en G'' . Tanto para E'' como para G'' , la transición β' aparece centrada alrededor de -15°C . Los resultados obtenidos por relajación dieléctrica por Smith y col. a 1 Hz, muestran una gran similitud de forma con la curva de E'' , y también se centra el máximo en -15°C (258 K). Sin embargo, en el caso del dieléctrico la amplitud del máximo disminuye al aumentar la frecuencia, mientras que en E'' y G'' aumenta.

En el caso de las mezclas $w=0.9$ y $w=0.8$ la transición β' está mucho menos definida que en el PVAc puro, si bien puede apreciarse claramente un hombro en el pico α , típico de una transición ancha que viene caracterizada por una amplia distribución de tiempos de relajación, y que es análoga a las descritas para polimetacrilatos. La existencia de la transición β' es una situación análoga a la encontrada por Alegría y col.¹³, con la salvedad de que en su caso, se ponían de manifiesto a $T > T_g$ que correspondía a la llamada *zona terminal*; y por lo tanto, a movimientos más lentos que los que caracterizan la transición vítrea. La consecuencia inmediata es que, al igual que en su caso, el principio de superposición tiempo-temperatura no es aplicable en todo el intervalo de temperatura o, lo que es igual, de frecuencias. El solapamiento de las transiciones α y β' permite explicar la discrepancia existente entre la curva experimental E'' vs. $\lg(\omega a_T)$ y las calculadas a partir de una única distribución KWW, puesto que en éstas no se están teniendo en cuenta la contribución de la transición β' a E'' en la región de alta frecuencia.

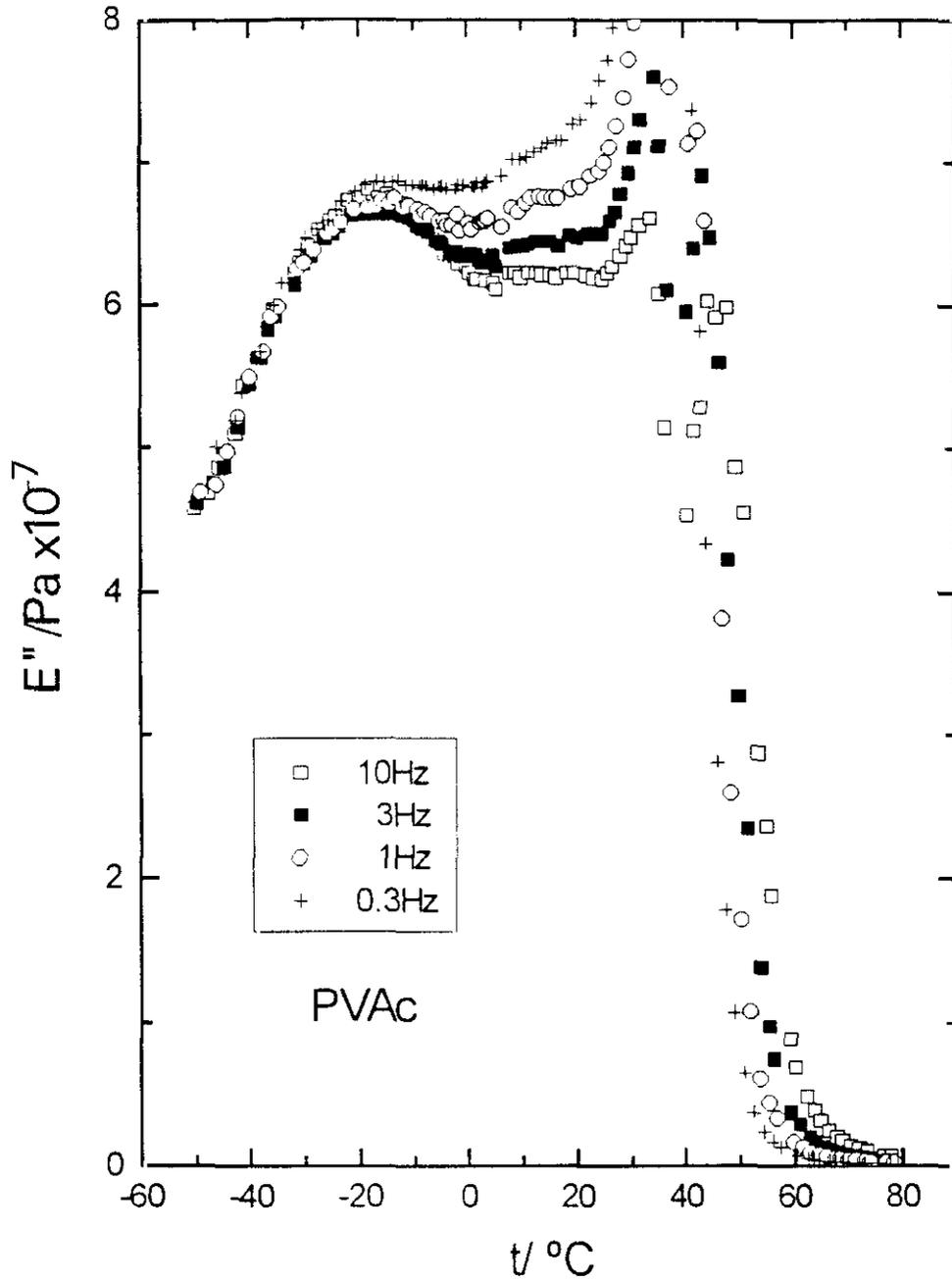


Figura 5.17. Módulo de pérdida experimental para el PVAc en donde se puede apreciar la transición β'

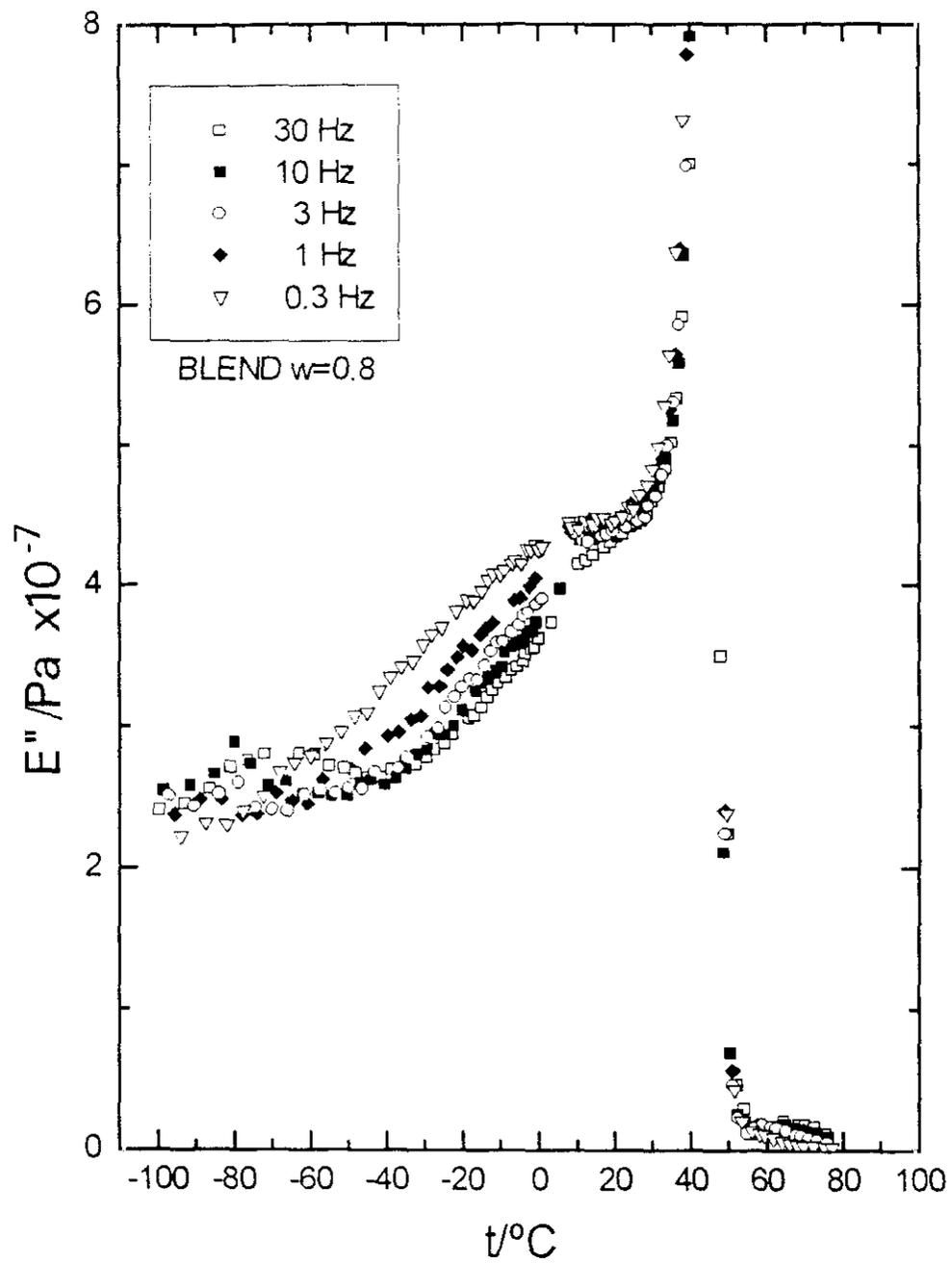


Figura 5.18. Módulo de pérdida experimental para el PVAc con un 20% de P4HS.

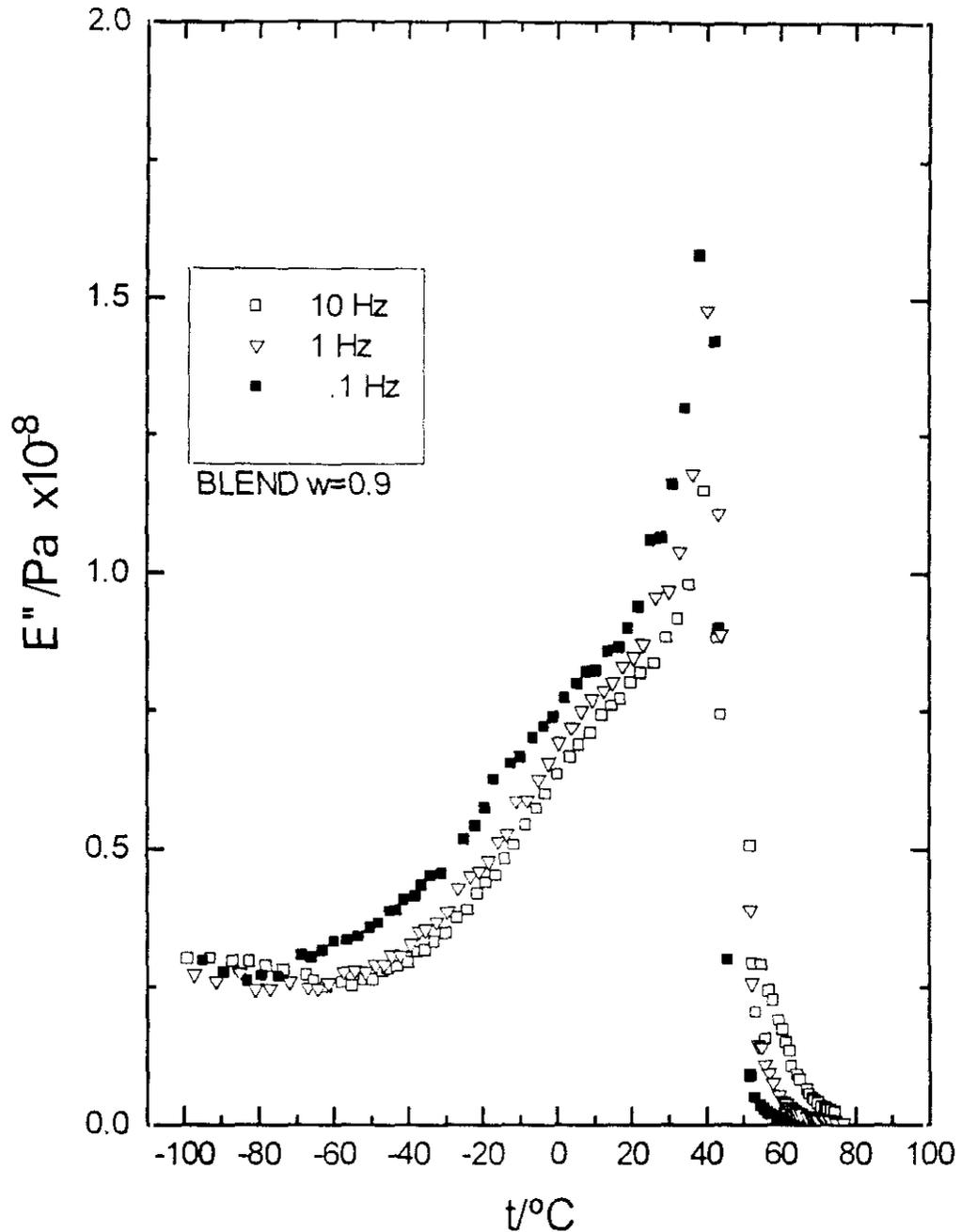


Figura 5.19. Módulo de pérdida experimental para el PVAc con un 10% de P4HS.

La naturaleza microscópica de la transición β' , asociada al movimiento de trozos de cadena de longitud algo menor a los de la α , hace que las características dinámicas de esta transición dependan apreciablemente de la temperatura. Así, cuando se utiliza la función KWW para describir las transiciones, se observa que el valor de β correspondiente a la transición α suele ser independiente de T, mientras que el β

correspondiente a la transición β' depende apreciablemente de T, así como la separación de ambas transiciones,⁴⁰ correspondiendo a un progresivo ensanchamiento de la transición β' a medida que aumenta T.

Estos resultados sugieren una falta de aplicabilidad del principio de superposición tiempo-temperatura en la región de alta frecuencia, en la que el solapamiento debe ser más acusado. La Figura 5.21 muestra una representación del tipo Cole-cole para el PVAc puro en esta región que pone claramente de manifiesto lo antes dicho. El blend de $w=0.8$ muestra este mismo tipo de comportamiento.

Podemos, por lo tanto, explicar las discrepancias observadas en las Figuras 5.14 y 5.15 entre los resultados experimentales y los predichos mediante una sola función KWW, o en la Figura 5.16 con β obtenido por DR o DLS.

Hemos supuesto que los resultados experimentales deben ser descritos por la ec.(5,32), si bien ha de tenerse en cuenta que el hecho de que los datos no se extiendan a frecuencias altas no va a permitir un ajuste libre de todos los parámetros de la ec.(5,32). Los resultados de la bibliografía indican que los parámetros que caracterizan la transición lenta, la α , prácticamente no cambian cuando los datos se describen mediante una o dos KWW, es decir, el ajuste está dominado por la transición α .⁴⁰ Con estas limitaciones en mente, la Figura 5.22 muestra que es posible obtener una descripción muy buena de los resultados cuando a la transición α se le solapa una transición de mucha menor intensidad pero de gran anchura, y caracterizada por un tiempo de vida medio τ que es del orden de cinco órdenes de magnitud inferior al de la transición α . Este tipos de tiempos corresponde bien al de movimiento de trozos cortos de la cadena. El mismo tratamiento se puede aplicar a los datos del *blend* como se puede ver en la Figura 5.23.

Es interesante resaltar que el orden de los valores de τ obtenidos tanto en el PVAc como en el blend ($\approx 10^{-7}$ s) para ésta segunda transición son muy semejantes a los encontrados por Giebel y col.⁴⁴ para poli(n-hexilmetacrilato) utilizando DLS ($< 10^{-6}$).

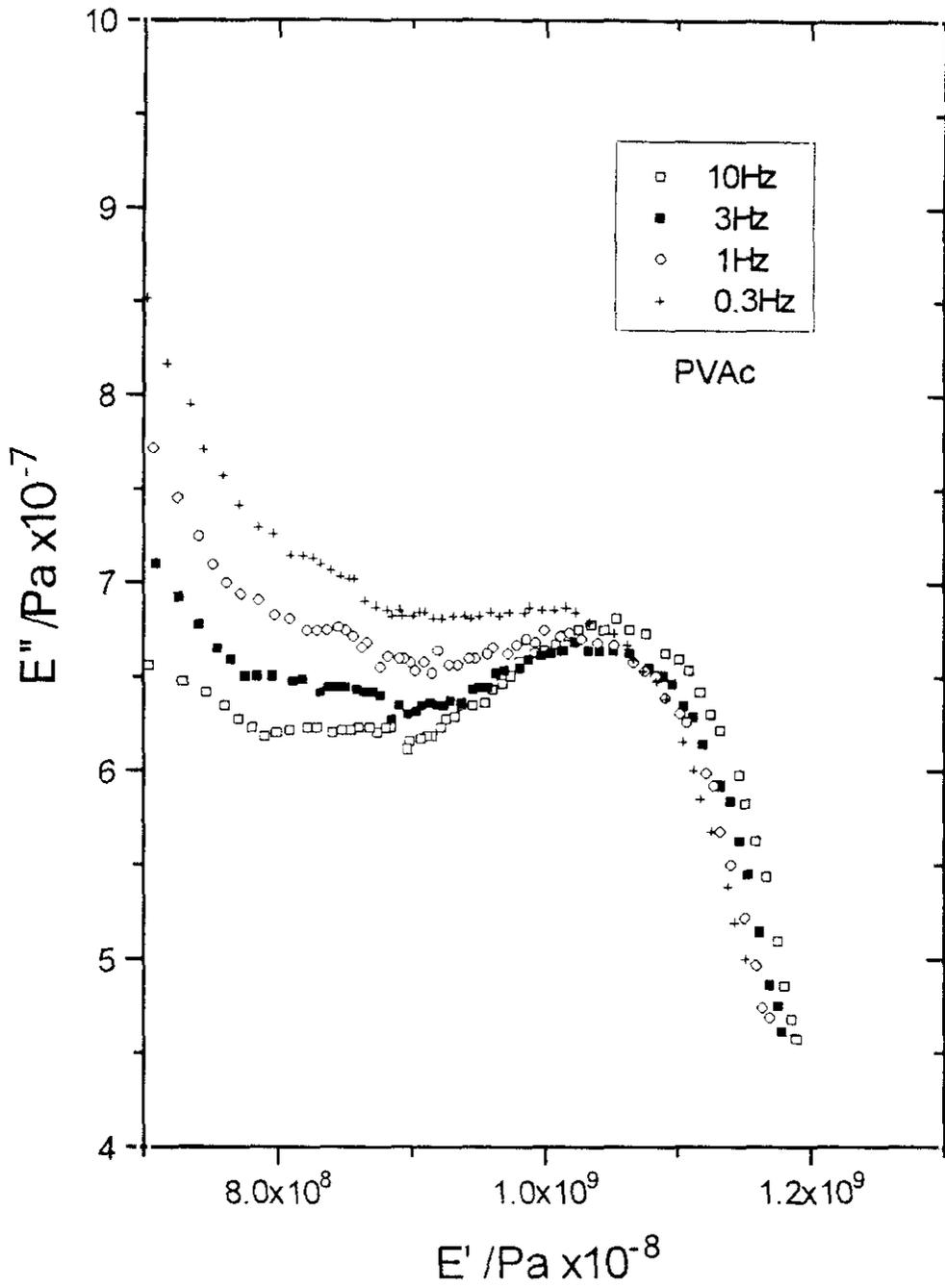


Figura 5.21. Detalle del diagrama de Cole-Cole para el PVAc en donde se destaca la transición sub- T_g .

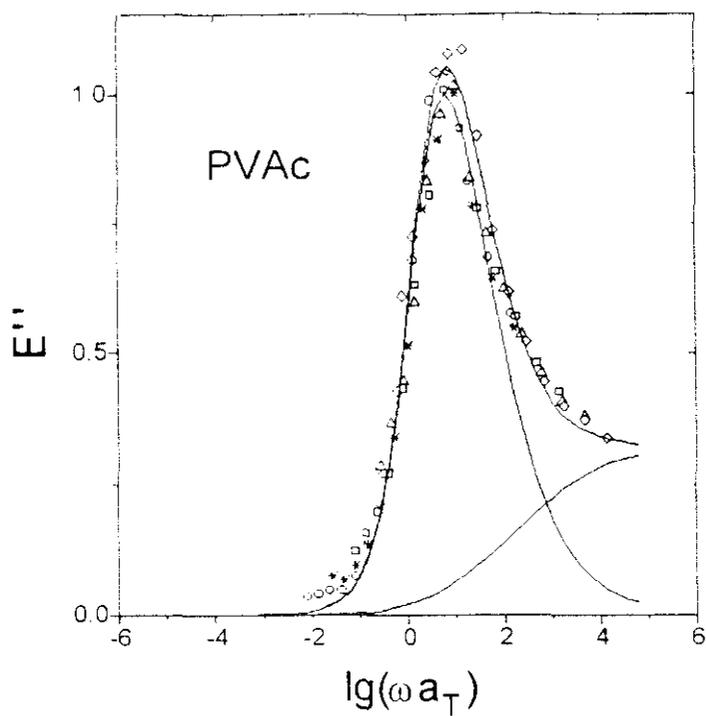


Figura 5.22. Resultado de la adición de una relajación ancha ($\tau \approx 10^{-6}$ s, $\beta \approx 0.15$) a la relajación principal α ($\tau = 0.018$ s, $\beta = 0.46$) para el PVAc puro.

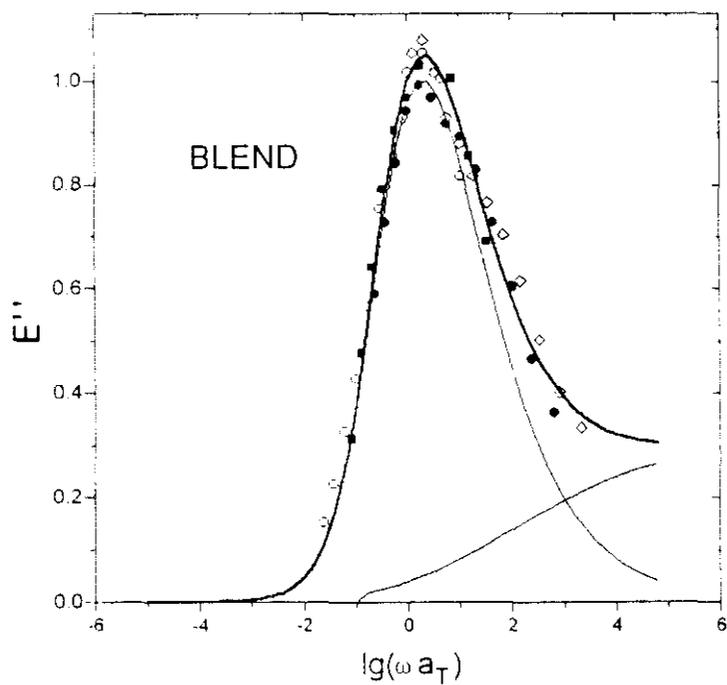


Figura 5.23. Resultado de la adición de una relajación ancha ($\tau \approx 10^{-7}$ s, $\beta \approx 0.11$) a la relajación principal α ($\tau = 0.054$ s, $\beta = 0.41$) para el blend.

El solapamiento claro de las transiciones α y β' , y la consiguiente necesidad de describir las curvas E'' vs. $\log(\omega a_T)$ mediante la suma de dos KWW impide, dentro de la precisión de los datos, entrar en posibles discusiones de si la curva correspondiente a la transición α corresponde a dinámicas independientes de las cadenas de cada uno de los polímeros, o si existe un grado de cooperatividad suficientemente alto entre ellas como para que puedan caracterizarse mediante una dinámica única.

El tratamiento realizado anteriormente ajustando dos relajaciones KWW simultáneamente conducen a un número notable de posibles soluciones para los parámetros que caracterizan ambas relajaciones, lo que aconseja analizar los resultados a la luz de las predicciones de un esquema teórico que describa la transición vítrea.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ J.D.Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", Ed.Wiley, New York, 1970.
- ² J.J.Aklonis, W.J.MacKnight y M.Shen "Introduction to Polymer Viscoelasticity", Ed.Wiley-Interscience
- ³ R.Kolrausch. *Ann.Phys.(Leipzig)*, 1847, **12**, 383.
- ⁴ G.Williams, D.C.Watts. *Trans. Faraday Soc.* 1970, **66**, 80.
- ⁵ A.V.Tobolsky y J.R.McLoughlin, *J.Polym.Sci.*, 1952, **8**, 543.
- ⁶ M.L.Williams, R.F.Landel y J.D.Ferry. *J.Amer.Chem.Soc.*, 1955, **77**, 3701.
- ⁷ ©Polymer Laboratories Ltd. Reino Unido.
- ⁸ W.J.MacKnight, F.E.Karasz y J.R.Fried en "Polymer Blends"; vol 1, capítulo 5, D.R.Paul y S.Newman Eds. Academic: New York, 1978; .
- ⁹ K.L.Ngai, R.W.Rendell, A.F.Yee. *Macromolecules*, 1988, **21**, 3396.
- ¹⁰ R.E.Wetton en "Developments in Polymer Characterization - 5", Ed. J.V.Dawkins; Elsevier Appl. Sci. Pub.; New York, 1986.
- ¹¹ D.Boese, B.Momper, G.Meier, F.Kremer, J-U.Hagennah y E.W.Fischer. *Macromolecules*, 1989, **22**, 4416.
- ¹² D.Boese, F.Kremer y L.J.Fetters. *Polymer*, 1990, **31**, 1831.
- ¹³ A.Alegría, E.Macho y J.Colmenero. *Macromolecules*, 1991, **24**, 5196.
- ¹⁴ S.Wu. *Polymer*, 1987, **28**, 1144.
- ¹⁵ M.J.Brekner, H.A.Schneider y H.J.Cantow. *Polym.Bull. (Berlín)* 1985, **14**, 17.
- ¹⁶ Y.Aoki. *Macromolecules* 1990, **23**, 2309.
- ¹⁷ R.H.Colby. *Polymer*, 1989, **30**, 1275.
- ¹⁸ C.M.Roland y K.L.Ngai. *Macromolecules*, 1991, **29**, 2261.
- ¹⁹ M.I.Felisberti y L.L.de Lucca y R.Stadler. *Polymer*, 1990, **31**, 1441.
- ²⁰ C.M.Roland en "Handbook of Elastomers.- New Developments and Technology", cap.6. Eds. A.K.Bhowmick y H.L.Stephens; Marcel Dekker, New York 1988
- ²¹ X.Zhang, K.Takegoshi y K.Mixichi. *Macromolecules*, 1991, **24**, 5756.
- ²² J.A.Zawada, C.Y.Ylitenho, G.G.Fuller, R.H.Colby y T.E.Long. *Macromolecules*, 1991, **29**, 2261.
- ²³ Y.H.Chin, C.Zhang, P.Wang, P.T.Inglefield, A.A.Jones, R.P.Kambour, J.T.Bendler, D.M.White. *Macromolecules*, 1992, **25**, 3031.
- ²⁴ G.Meier en "Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses", Ed. Th.Dorfmüller, G.Williams; Springer-Verlag, Berlín, 1987.
- ²⁵ G.D.Patterson y A.Muñoz-Rojas, *Ann.Rev.Phys.Chem.* 1987, **38**, 191.
- ²⁶ C.M.Roland y K.L.Ngai. *Macromolecules*, 1992, **25**, 363.
- ²⁷ R.E.Wetton, W.J.MacKnight, J.R.Fried y F.E.Karasz. *Macromolecules*, 1978, **11**, 501.
- ²⁸ C.M.Roland. *Macromolecules* 1987, **20**, 2557.
- ²⁹ A.Blumen en "Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses", Th. Dormüller, G.Williams Eds.Spinger-Verlag: Berlín, 1987.
- ³⁰ K.L.Ngai. *Commun.Solid State Phys.* 1979, **9**, 127; Ídem 1980, **9**, 141.
- ³¹ K.L.Ngai, R.W.Rendell, A.K.Rajagopal y S.Teitler. *Ann.N.Y.Acad.Sci.* 1986, **484**, 150.
- ³² K.L.Ngai, A.K.Rajagopal y S.Teitler. *J.Chem.Phys.* 1988, **88**, 5086.
- ³³ P.Bordewijk, *Chem.Phys.Lett.* 1975, **63**, 5445.

-
- ³⁴ G.Fytas, C.H.Wang, G.Meier y E.W.Fischer, *Macromolecules*, 1985, **18**, 1492.
- ³⁵ J.Tribone, A.M:Jamieson, R.J.Simha. *J.Polym.Sci., Polym.Symp.* 1984, **71**, 231.
- ³⁶ J.T.Bendler, *J.Stat.Phys.* 1984, **36**, 625.
- ³⁷ E.W.Montroll y J.T.Bendler, *J.Stat.Phys.* 1984, **34**, 129.
- ³⁸ G.Floudas, Higgins, G.Fytas, *J.Chem.Phys.* 1992, **96**, 7672.
- ³⁹ G.Floudas, G.Fytas, E.W.Fisher, *Macromolecules*, 1991, **24**, 1955.
- ⁴⁰ G.Meier, G.Fytas, Th.Dorfmüller, *Macromolecules*, 1984, **17**, 957.
- ⁴¹ G.D.Smith, F.Liu, R.W.Devereaux y R.H.Boyd, *Macromolecules*, 1992, **25**, 703.
- ⁴² K.Schmieder, K.Wolf, *Kolloid Z.*, 1953, **134**, 149.
- ⁴³ N.G.McCrum, B.E.Read y G.Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", Wiley-Interscience, New York. 1967.
- ⁴⁴ L.Giebel, G.Meier, G.Fytas, E.W.Fischer, *J.Polym.Sci. Polym.Phys.* 1992, **30**, 1291.

Capítulo 6

DIFUSIÓN DE LUZ

6.1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior hemos abordado el estudio de la dinámica de la transición vítrea utilizando una técnica que proporciona información a través de funciones macroscópicas. En el presente capítulo completaremos dicho estudio mediante una técnica complementaria: la difusión de luz dinámica (DLS).

Un fluido se puede caracterizar por un conjunto de procesos térmicos y mecánicos con sus correspondientes distribuciones de tiempos de relajación. Cuando alguno de esos tiempos resulta largo en comparación con el tiempo normal de un experimento, el fluido no puede adaptarse con rapidez a los cambios de temperatura o presión, para alcanzar el equilibrio. La transición vítrea está asociada con un dramático retardo de ciertos procesos mecánicos. Una propiedad macroscópica acoplada a la transición vítrea es la densidad. Puesto que la transición vítrea está asociada con tiempos de relajación lentos, debe también manifestarse en los valores de los coeficientes de transporte como la viscosidad de cizalla o el coeficiente de autodifusión. Incluso en el estado líquido en equilibrio, las viscosidades de cizalla pueden llegar a ser muy grandes y los coeficientes de difusión muy pequeños.

La termodinámica y los datos de transporte proporcionan sólo evidencia indirecta del retardo de la dinámica microscópica en líquidos superenfriados. Este retardo estructural es más accesible directamente por medidas espectroscópicas que proporcionan información dinámica, en la forma de funciones de correlación dependientes del tiempo, o sus transformadas de Fourier, las funciones espectrales dependientes de la frecuencia. Tales técnicas espectroscópicas incluyen relajación dieléctrica, resonancia magnética nuclear, difusión de luz cuasielástica de luz y difusión inelástica de neutrones térmicos. Los experimentos de difusión de radiación miden generalmente la función de correlación de densidades, $F(q,t)$, o su espectro, el *factor de estructura dinámico* $S(q,\omega)$, para números de ondas, q , determinado por la

transferencia de momento entre la radiación incidente (fotones o neutrones) y un átomo o núcleo de la muestra. $F(q,t)$ correlaciona el valor instantáneo del q componente de Fourier de la densidad microscópica con su valor inicial, promediado estadísticamente sobre la fase inicial

$$\rho_q(t) = \sum \exp(iqr_i(t)) \quad (6,1)$$

donde $r_i(t)$ es la posición del elemento difusor en el tiempo t .

La función de correlación equitemporal es el *factor de estructura estático*, $S(q) = F(q,0)$. Este factor caracteriza la estructura desordenada de un líquido superenfriado o vídrio, como se ha medido en experimentos de difracción.

La representación espacial directa de $F(q,t)/S(q)$ es su transformada de Fourier espacial, llamada función *Van Hove* $G(r,t)$, que se divide en dos partes $G_S(r,t)$ y $G_D(r,t)$ que tienen interpretaciones físicas simples. La densidad de probabilidad $P_S(r,t) = 4\pi r^2 G_S(r,t)$ es proporcional a la probabilidad de encontrar una partícula 1 en el tiempo t y la distancia r

(dentro de dr) desde su posición (origen por ejemplo) inicial ($t=0$). $P_D(r,t) = 4\pi r^2 G_D(r,t)$ es proporcional a la probabilidad de encontrar una segunda partícula 2 en el tiempo t a la distancia r' del origen, sabiendo que la partícula 1 comenzó en el origen.

$G_S(r,t)$ caracteriza de hecho la difusión independiente de una partícula en el tiempo y en el espacio mientras que $G_D(r',t)$

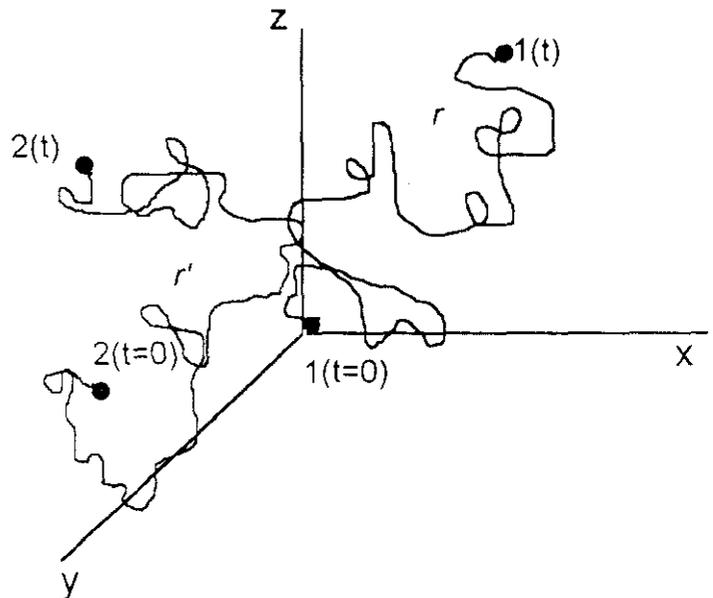


Figura 6.1. Ilustración esquemática del contenido físico de las funciones de Van Hove, $G_S(r,t)$ y $G_D(r,t)$. Dos partículas siguen diferentes trayectorias en un tiempo t . $G_S(r,t)$ está relacionado con la densidad de probabilidad de encontrar el átomo 1 a la distancia r después de un tiempo t . $G_D(r',t)$ caracteriza el movimiento correlacionado de las dos partículas.

describe el movimiento correlacionado y despalzado temporalmente de dos átomos en el seno de otros.

La función de correlación $C(t)$ en el dominio del tiempo está relacionada al ensanchamiento de las líneas espectrales de la luz que es difundida por un material. Este ensanchamiento se produce porque las partículas experimentan un movimiento continuo y aleatorio, que produce, por efecto Doppler, un ensanchamiento de la frecuencia de la luz difundida respecto a la incidente que es del orden de 0.01 cm^{-1} a 10^{-11} cm^{-1} , de ahí el nombre de cuasi-elástica con el que también se denomina esta técnica. $C(t)$ está caracterizada por un espectro de potencia $S(\omega)$ en el dominio de la frecuencia. a través del teorema de Wiener-Khintchine^{1,2} como pares de transformadas de Fourier.

$$S(\omega) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} C(t)\exp(i\omega t)dt \quad (6,2)$$

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega)\exp(-i\omega t)d\omega \quad (6,3)$$

6.1.1. El experimento de difusión de luz

En un experimento típico de difusión de luz, la luz incidente esta caracterizada con una longitud de onda λ_0 , dirección y polarización perfectamente conocidos. Esto se traduce en un vector de ondas definido \mathbf{q}_i de intensidad $2\pi/\lambda_0$. La luz se difunde, por una fluctuación en la muestra, con un ángulo θ con respecto a la luz incidente, formando el plano de difusión. La luz incidente suele estar polarizada verticalmente (V) con respecto al plano de difusión. La luz difundida se analiza con un polarizador colocado vertical u horizontal (H) con respecto al mismo plano. La luz difundida, con dirección y polarización características, tiene ahora una distribución de frecuencias y por tanto de intensidades. El vector de difusión se define como $\mathbf{q} = \mathbf{q}_s - \mathbf{q}_i$ y su magnitud q esta dada por :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \text{sen} \frac{\theta}{2} \quad (6,4)$$

donde n es el índice de refracción del medio. La simetría de las fluctuaciones observadas por difusión de luz es determinada por la polarización de la luz incidente y reflejada. La geometría VV y VH originan simetría longitudinal y transversal respectivamente. Sólo las fluctuaciones anisotrópicas dan origen a simetría transversal, mientras que las fluctuaciones de densidad y anisotrópicas pueden tener simetría longitudinal.

Los cambios de frecuencia, la distribución angular, la polarización y la intensidad de esta luz difundida vienen determinadas por el tamaño, la forma y las interacciones moleculares del material difusor. Por consiguiente, la medida experimental de la difusión de luz, con la ayuda de la electrodinámica y de la mecánica estadística dependiente del tiempo, nos permite obtener información acerca de la estructura y dinámica del medio difusor.

El fenómeno de interferencia del experimento de dos rendijas, es el mismo fenómeno que sucede a nivel microscópico con la luz difundida por partículas. Cuando dos partículas A y B difunden la luz incidente, dependiendo de sus posiciones relativas, llegará intensidad máxima o nula al detector en función de que se produzca interferencia constructiva o destructiva, respectivamente.

De forma más rigurosa podríamos decir que el movimiento colectivo de las partículas produce que localmente, en una zona pequeña de la disolución, la constante dieléctrica fluctúe con el tiempo y, por lo tanto, la intensidad de la luz difundida también estará sometida a fluctuaciones temporales, tanto en fluidos puros como en disoluciones.

En el caso idealizado de que el volumen de la disolución bajo observación contenga únicamente dos partículas, la intensidad de luz difundida (I_D) fluctuará entre el valor máximo (interferencia constructiva) y cero (interferencia destructiva).

En la situación real la intensidad de luz difundida que llega al detector proviene de un volumen pequeño de la muestra, que contiene un gran número de partículas (o mayor densidad, con centros difusores). La idea básica es esencialmente la misma, las fluctuaciones de concentración dan lugar a fluctuaciones en intensidad

como consecuencia de una múltiple interferencia. Por ello también ha sido utilizada en el estudio de polímeros puros que sufren la relajación α

La difusión de luz es una técnica idónea para estudiar la transición vítrea,^{3,4,5} ya que la intensidad de luz difundida debida a fluctuaciones de densidad depende de las inhomogeneidades que existen en el material. En el estado líquido en equilibrio la intensidad se puede calcular exactamente y depende del valor del factor de estructura $S(q)$. Los valores disponibles del vector de difusión q son pequeños con respecto a $q_{\text{máx}}$, el valor de q en el máximo de $S(q)$ para materiales puros. Esto significa que la intensidad es una buena medida del valor límite termodinámico $S(0) = \rho k T \kappa_T$, donde k es la constante de Boltzmann y κ_T es la compresibilidad isoterma. Por debajo de T_g , persisten alguna de las fluctuaciones que existían en el estado de equilibrio a mayores temperaturas o presiones más bajas. Esto resultaría en una intensidad más alta que se hubiera predicho para el líquido en equilibrio en las mismas condiciones. Además ya hemos visto el carácter cinético de la T_g que impide que sea única. El valor normal de T_g está asociado con tiempos experimentales en el intervalo 10-1000s.

En DLS la luz difundida en un ángulo θ por el sistema en estudio se detecta, y la función de correlación temporal $C(t)$ de la intensidad I es calculada en tiempo real por el correlador:⁶

$$C(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t+\tau) dt \quad (6,5)$$

$C(\tau)$ es el valor promediado temporal del producto de las intensidades instantáneas a dos tiempos discretos que están separados por un tiempo τ . En general $C(\tau)$ disminuirá cuando τ aumenta de manera que refleje la evolución del sistema.

El vector de difusión q determina si el sistema se estudiará con mayor o menor detalle. En este punto es interesante introducir la idea de longitud de sonda $\Lambda = 2\pi/q$ que indica el límite de resolución que se puede conseguir en el experimento. Λ puede variar con el ángulo θ (o la longitud de onda λ) desde 2λ a $\theta=30^\circ$ a $\lambda/2$ a $\theta=150^\circ$.

6.1.2. Medida de la función de correlación $C(t)$

El movimiento lento de las macromoléculas hace trabajar en el dominio del tiempo y aprender a tratar los datos obtenidos. En DLS el volumen de difusión es pequeño en comparación con la Difusión de Luz Estática (LS) y el tiempo de lectura corto (μs). La luz difundida muestra fuertes fluctuaciones como vemos en la Figura 6.2

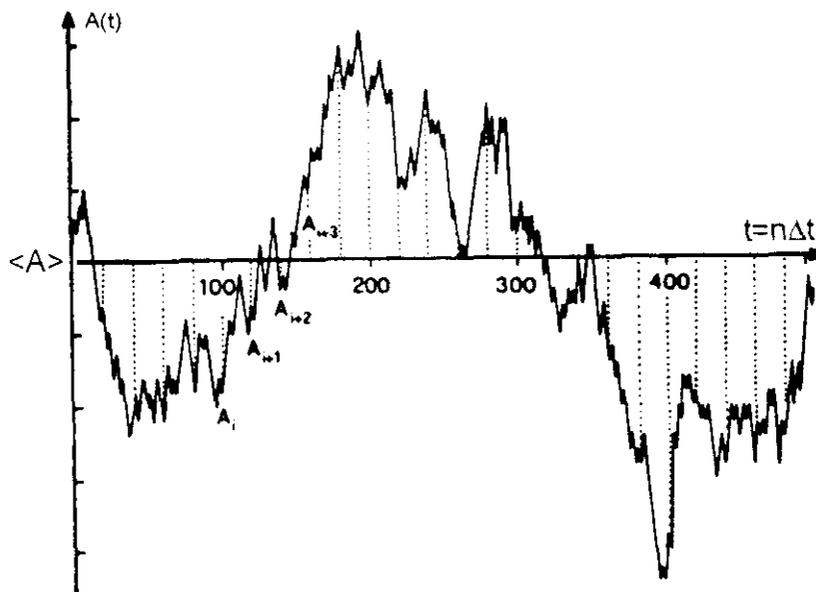


Figura 6.2. Fluctuaciones de la intensidad de luz difundida en intervalos de tiempos cortos alrededor de su valor medio $\langle A \rangle$, el cual representa la intensidad de luz difundida estática. A_i es el número de fotones que llegan al detector en el intervalo de tiempo $\Delta t \approx 10^{-6}$ s; N es el número de productos $A_i A_{i+n}$ formados por el número de fotones en el i -ésimo intervalo de tiempo y en el posterior $n\Delta t$.

Estas fluctuaciones no resultan de una variación en el número de moléculas en el volumen de difusión sino de empaquetamientos discretos de las moléculas, que dan lugar a una intensidad de difusión fuerte, seguida de disociación, donde ya la difusión es pequeña.

Estas fluctuaciones contienen información de la movilidad de las macromoléculas de la siguiente forma: Sea A_i el número de fotones que llega al detector en el intervalo de tiempo Δt . El número de fotones provenientes de dos intervalos de tiempo sucesivos se multiplican y se almacenan en el primer canal del correlador. Esto se repite alrededor de cien mil veces almacenándose en el canal 1. En

el canal 2 los productos de los números de fotones A_i y A_{i+2} se almacenan, etc, finalmente en el último canal n los productos de A_i y A_{i+n} se recogen.

En definitiva:

$$1^{\text{er}} \text{ canal:} \quad \langle A_0 A_1 \rangle = \sum_i^N (A_i A_{i+1}) \quad (6,6)$$

$$2^{\text{o}} \text{ canal:} \quad \langle A_0 A_2 \rangle = \sum_i^N (A_i A_{i+2}) \quad (6,7)$$

$$n\text{-ésimo canal} \quad \langle A_0 A_n \rangle = \sum_i^N (A_i A_{i+n}) \quad (6,8)$$

El resultado de esta manipulación se muestra en la Figura 6.3. Es un decaimiento exponencial llamado la función de correlación temporal de la intensidad difundida $C(t)$. Recordemos que el tiempo de apertura de los canales es muy pequeño y no les ha dado tiempo a las moléculas de colisionar unas con otras. Cuando el tiempo es más largo ya pierden "memoria" de sus anteriores velocidades y se pueden considerar sin correlación. De hecho $C(t)$ describe el transito desde un estado de moléculas correlacionadas a otro donde ya no lo están.

6.1.3. La función $C(t)$ y el experimento de difusión de luz.

Cuando la luz difundida es debida a fluctuaciones de densidad, la función de correlación medida de intensidades $C(t)$ es, asumiendo un proceso aleatorio gaussiano en un experimento homodino:⁷

$$C(t) = \langle I(t) I(0) \rangle = \langle n(t) n(0) \rangle \quad (6,9)$$

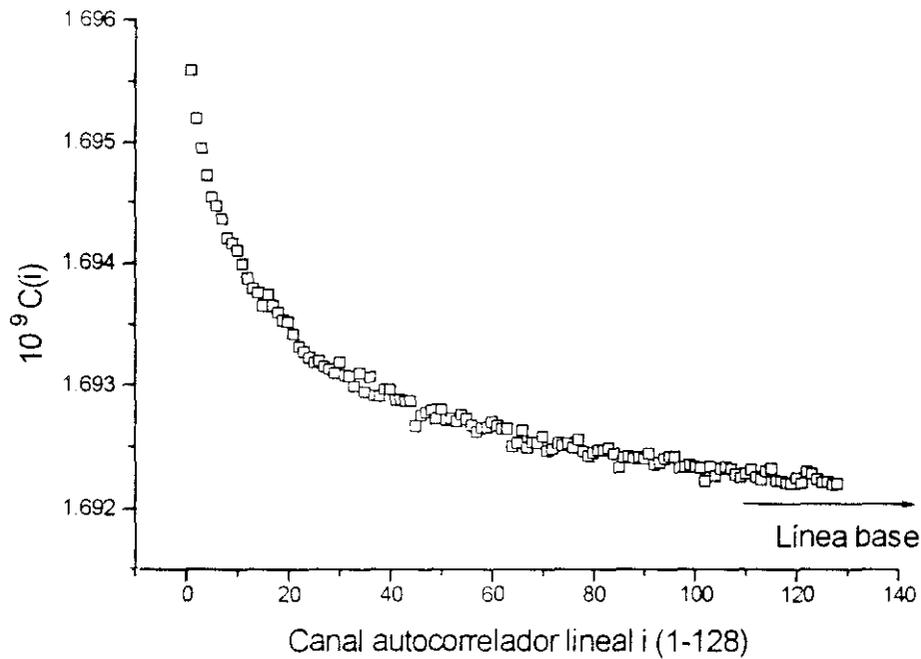


Figura 6.3. Función de correlación típica $C(t)$

donde n es el número de fotones difundidos durante un intervalo constante $\Delta\tau$ en el tiempo $i \Delta\tau$ (i : número de canal). $C(t)$ esta relacionada a una parte del tiempo de la función de correlación temporal de densidades según:^{8,9,10,11}

$$C(t) = A[1 + |g^{(1)}(t)|^2] \quad (6,10)$$

donde A es factor de fondo o línea base y que puede ser calculado o medido utilizando tiempos de retardo largos.

La magnitud que interesa, la función de correlación del campo eléctrico difundido $g^{(1)}(t)$ ¹²

$$g^{(1)}(t) = \frac{\langle E(t)E^*(0) \rangle}{\langle |E(0)|^2 \rangle} = \frac{F(q,t)}{S(q)} \quad (6,11)$$

que, como vemos, es la razón entre el factor de estructura dinámico y el estático.

Si consideramos sistemas viscoelásticos de un sólo componente es posible obtener esta expresión en casos límites como el de alta frecuencia¹³, o el de baja en el que tenemos que tratar con una cantidad temporal $g^{(1)}(\mathbf{q}, t)$.

Las dinámicas de las fluctuaciones de densidad depende de parámetros viscoelásticos. Wang y col.¹⁴ encontraron una correlación entre la fluencia longitudinal $D(t)$ y la función de correlación temporal de densidades:

$$D_0 - D(t) = \frac{D_\infty}{\langle |\delta\rho(0)|^2 \rangle} \langle \delta\rho(t)\delta\rho^*(0) \rangle \quad (6,12)$$

donde D_0 y D_∞ son las fluencias límite cuando $\omega \rightarrow 0$ y $\omega \rightarrow \infty$ respectivamente, lo que permite determinar la primera en un amplio intervalo de frecuencias. Estas relaciones permiten combinar información de la dispersión de luz con las técnicas dinámico-mecánicas ya vistas, si bien como ya se ha comentado, el espectro de frecuencias barrido difiere, y por ello, puede obtenerse información algo diferente debido al carácter de la transición (ver Apéndice A)

6.1.4. Coherencia espacial

La función de correlación normalizada $C(t)/A$ resulta ser experimentalmente menor de la unidad:

$$C(t)/A = 1 + b |g^{(1)}(t)|^2 \quad (6,13)$$

$$b = f\alpha_r^2 \quad (6,14)$$

el valor de b depende de la anchura del rayo del láser en la célula y la óptica colectora de luz y se suele considerar como un parámetro ajustable¹⁵.

El *factor de coherencia espacial* f tiene en cuenta la pérdida de correlación debida al área de coherencia finita observada en la difusión y está determinado por las características instrumentales del correlador como son el tiempo de retardo y el área efectiva del fotocátodo, hechos que hacen difícil su cálculo si no es por calibración

(trataremos este concepto con más profundidad en la parte experimental). El factor α_r se conoce como *fuerza de relajación* y considera aquella parte de las fluctuaciones de densidad que es detectada por el correlador debido al hecho de que el tiempo de muestra más corto está limitado a $0.1 \mu\text{s}$.

6.1.5. Descripción de $g^{(1)}(t)$

En la descripción de $g^{(1)}(t)$ hay dos métodos posible: Utilizar la función KWW o una distribución de tiempos de retardo.

6.1.5.1. Función KWW.

Con frecuencia $g^{(1)}(t)$ no puede ser representada por una exponencial simple siendo posible un buen ajuste utilizando la función de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) (ver Apéndice A)

$$g^{(1)}(t) \equiv \phi(t) = \exp[-(t/\tau_0)^\beta] \quad (6,15)$$

donde τ_0 es el tiempo de relajación primario y β ($0 < \beta < 1$). Para polímeros puros β se ha encontrado que ser aproximadamente 0.4 e insensible a la p y T siempre que un sólo proceso domine la relajación. El tiempo de relajación medio $\bar{\tau}$ está relacionado con τ_0 según:

$$\bar{\tau} = \int_0^\infty g^{(1)}(t) dt = \frac{\tau_0}{\beta} \Gamma(\beta^{-1}) \quad (6,16)$$

donde Γ es la función gamma.

6.1.5.2. Espectro de Retardo

Otra forma de procesar los datos es conseguir el espectro de la distribución de tiempos de retardo usando la transformada de Laplace inversa¹⁶ con la técnica de Provencher¹⁷. Siguiendo este esquema:

$$g^{(1)}(t) = \int_0^\infty e^{-t/\tau} L(\ln\tau) d \ln\tau \quad (6,17)$$

siendo el tiempo de relajación promedio:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \tau L(\ln \tau) d \ln \tau}{\int_0^{\infty} L(\ln \tau) d \ln \tau} \quad (6,18)$$

Esta representación es de hecho, más directa ya que evita la suposición de un modelo para la función de relajación.

6.2. PARTE EXPERIMENTAL

6.2.1. Sistema de difusión de luz dinámica.

El montaje de difusión de luz utilizado y que permite obtener medidas estáticas y dinámicas se muestra esquematizado en la Figura 6.4.

La fuente de radiación es generalmente un láser de He-Ne o Ar^+ que proporciona luz coherente polarizada verticalmente y con una alta potencia en el modo TEM_{00n} . En nuestro caso el láser es de Ar^+ de la firma COHERENT modelo INNOVA 70. El láser está montado en un banco óptico solidario con el goniómetro (G) MALVERN PCS100 que permite el movimiento lateral y en altura, mediante tornillos Allen semimicrométricos, para el correcto alineamiento.

Se trabajó en todo momento con una línea verde $\lambda = 514.5\text{nm}$ que proporciona la máxima potencia de salida. A la salida del láser se colocó un divisor de haz (BS) (ORTEL) $R=75\%$, $T=25\%$ montado en una estructura de nylon solidaria al banco óptico y con regulación lateral y de altura. El BS cumple una doble misión, por un lado permite trabajar en el régimen óptimo de potencia del láser (200mW-500mW) utilizando solo 1/4 de esta potencia, y por otro la luz transmitida puede utilizarse para controlar en todo momento la estabilidad del láser.

La apertura (P) colocada tras el BS permite filtrar espacialmente el haz del láser, aumentando su pureza. En particular durante el alineamiento se detectaron dos haces parásitos simétricamente dispuestos respecto al haz principal, que no desaparecieron al limpiar y alinear los espejos anterior y posterior de la cavidad del láser y que la apertura P logró eliminar.

La lente L1 permite enfocar la luz al centro de la célula que contiene la muestra (M), sumergida en un baño termostático (B) lleno de agua, cuya temperatura se mantiene constante con un error de $\pm 0.01^\circ\text{C}$. El agua de dicho baño es

recirculada durante unas horas, antes de la realización de las medidas, por una bomba que contiene en su interior dos filtros, uno grueso y otro fino Millipore 25 μm , para evitar que la presencia de polvo en el baño. El agua con índice de refracción similar al de la célula y las ventanas de entrada y salida al baño permite evitar los cambios de dirección en el haz en las proximidades de la muestra.

La muestra se encuentra en el centro de un Goniómetro (G) que con una precisión de 1° de arco monta un brazo giratorio, controlado por un motor MALVERN PCS7, que sostiene al conjunto: apertura (P), lente (L"), rendija (S) y fotomultiplicador (PMT).

El conjunto óptico P + L2 + S permite detectar en el fotocátodo un volumen muy pequeño de la muestra, típicamente $1 \mu\text{m}^3$, que corresponde a 1 ó menos áreas coherentes. El fotomultiplicador HAMAMATSU combina una buena relación señal/ruido con una baja corriente de fondo.

La señal analógica del fotomultiplicador es amplificada y transformada en impulsos TTL (A/D), que alimentan el correlador MALVERN mod.K7032 con 128 canales. Estos canales son registros de memoria, que controlados por un reloj permanecen abiertos un intervalo de tiempo t , que puede variar entre 50ns y 1000 μs (aunque en principio no existe un límite superior). Es posible llegar a medir un intervalo de 4.4 décadas de tiempo en un mismo experimento.

El correcto funcionamiento del equipo, una vez alineado y optimizado por la detección de máxima intensidad con tolueno y agua filtrados, se comprobó con muestras estandar de poliesferas de latex (poliestireno). Se utilizaron los siguientes latex: POLYSCIENCES ($d=0.11 \mu\text{m}$, $\sigma=0.0023 \mu\text{m}$) (Lot. 400119); SERADYN ($d=0.091 \mu\text{m}$, $\sigma=0.0058 \mu\text{m}$) (Lot. 131C0022-43); y SERADYN ($d=0.261 \mu\text{m}$, $\sigma=0.0031 \mu\text{m}$) (Lot. 123C0200_15). Los diámetros (d) y la desviación estandar (σ) que se especifican por el fabricante están determinados por Microscopía Electrónica.

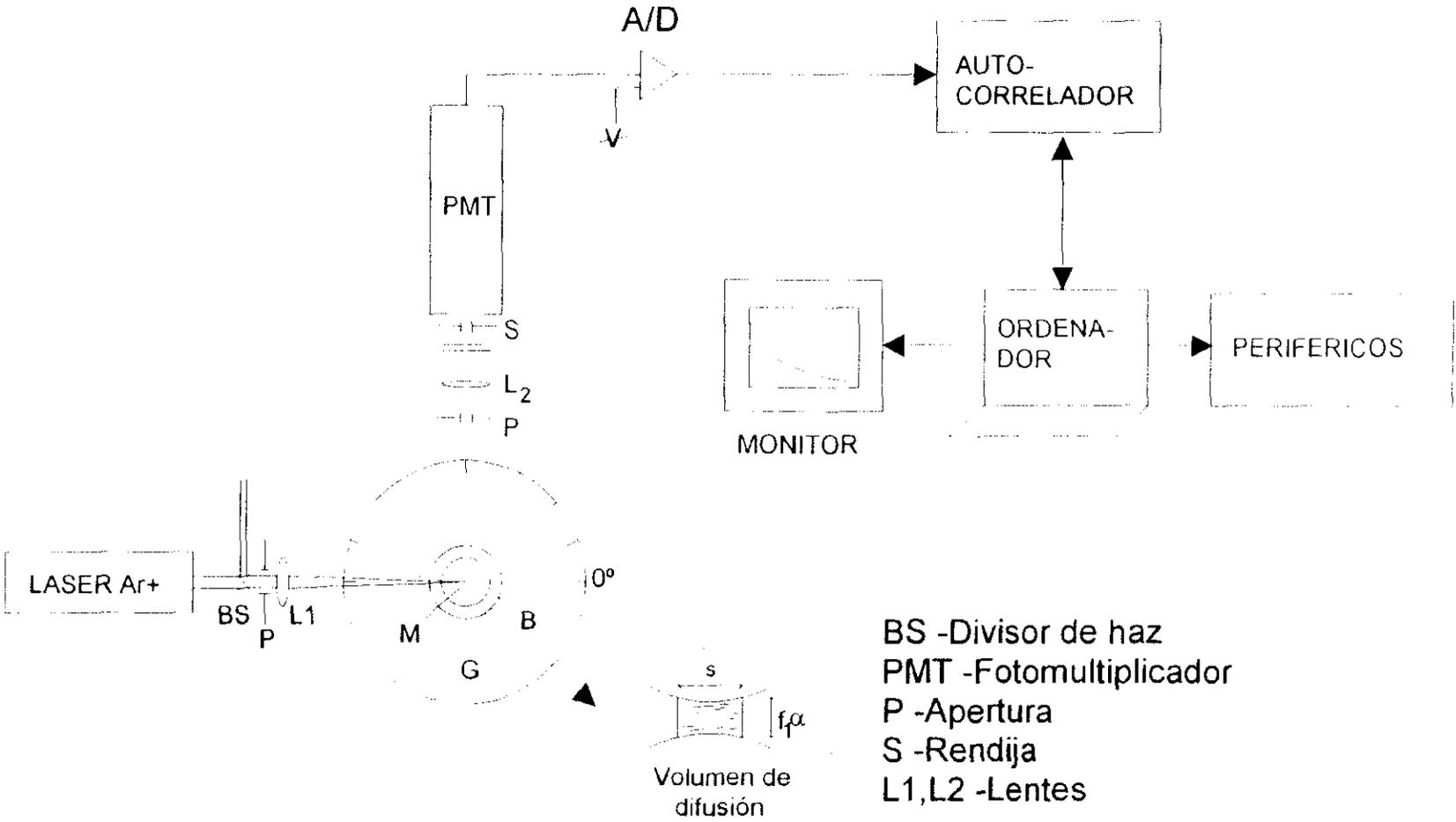


Figura 6.4. Esquema general del sistema de medida de Difusión de luz que se ha utilizado para la medida de polímeros puros.

La longitud focal f_2 de la lente L_2 y los tamaños de las aperturas P y S determinan la coherencia espacial del campo eléctrico en el fotomultiplicador PMT. Si la luz sobre el área del detector fuera espacialmente perfectamente coherente, entonces b sería la unidad. Pero el área finita presentada por el volumen de difusión hace que la amplitud y la fase de la luz sobre el área del detector varíe de una forma aleatoria. En general, cuanto más pequeño sea el volumen de difusión, mejor será la coherencia y mayor será el valor del factor de coherencia f .

El diámetro del volumen de difusión está definido por el enfoque del rayo del láser siendo $f_1\alpha$, donde α es la divergencia del rayo del láser ($\approx 10^{-3}$ rad); típicamente $f_1\alpha \approx 200 \mu\text{m}$. La lente L_2 forma una imagen del rayo del láser en la rendija S enfrente del fotomultiplicador. La longitud efectiva del volumen de difusión está determinada por la anchura s de esta rendija S reflejada en el rayo del láser (dentro de la celda de difusión) por la lente L_2 , y será s si la distancias de los elementos ópticos es la apropiada.⁶

6.2.2. Muestras utilizadas.

Los sistemas utilizados son los mismos que se utilizaron en el capítulo anterior, es decir, PVAc puro y una mezcla compatible P4HS+PVAc. Es importante que las muestras esten limpias y libres de polvo, ya que el lento movimiento de éste pasando a través del volumen de difusión dispersarán luz de láser sin desplazar en el detector. La preparación de muestras se realizó fundiendo PVAc por encima de la T_g dentro de la célula de vidrio. Preparamos la mezcla antes de fundirlo y depositarlo en la célula.

Debido a la alta T_g del P4HS no nos ha sido posible estudiar mezclas con un %P4HS > 20%.

6.3. RESULTADOS y DISCUSIÓN

6.3.1. Funciones de correlación temporal

La Figura 6.5 muestra una función de correlación típica para el PVAc a 40°C. Se compara el resultado obtenido con el correlador funcionando en modo lineal, es decir con un retraso constante de todos los canales $t=i\Delta\tau$ ($i=1\dots 128$), y en modo logarítmico, de forma que el correlador trabaja como 8 subcorreladores independientes de 16 canales y con una razón de retraso $R=2$ o 3. $t = i R^c \Delta\tau$ ($i=1\dots 16$; c : número de subcorrelador). Como puede observarse, sólo en esta última modalidad de medida es posible obtener una distribución de puntos uniformemente distribuida en casi cinco órdenes de magnitud de tiempo que es preciso barrer para

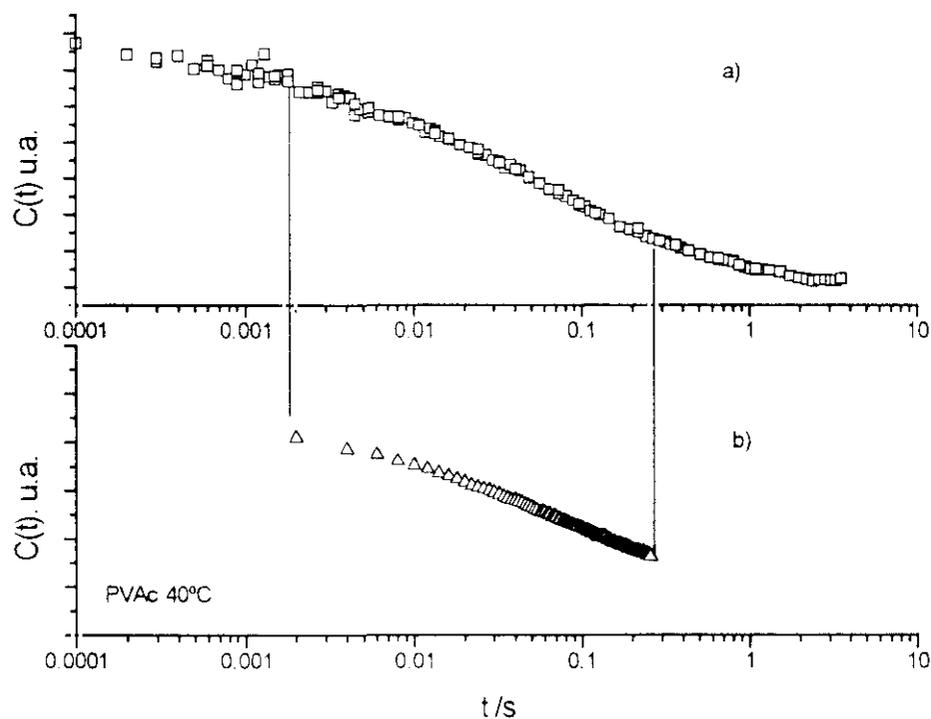


Figura 6.5. Funciones de correlación típicas $C(t)$ obtenidas utilizando a) el correlador dividido en subcorreladores de 16 canales con retraso logarítmico $R=3$ y b) el correlador lineal de 128 canales. Como se puede observar el primer método es indispensable para dar cuenta de toda la relajación.

obtener una descripción adecuada del fenómeno de relajación en polímeros desde su comienzo a la línea base. Este tipo de medida logarítmica se realiza en el mismo experimento a diferencia de otros métodos^{24,18,19,20} en los que se obtienen varias funciones de correlación lineales en distintos experimentos desplazando la “ventana” de medida hasta abarcar todo el decaimiento.

6.3.1.1. Ecuación KWW

Hemos ajustado los datos del función de correlación de intensidades $C(t)$ a la ec.(6,13) —con $g^{(1)}(t)$ dado por la ec.(6,15)— siguiendo un método de ajuste no lineal basado en el algoritmo de Marquardt-Levenger.²¹

$$C(t) = A[1 + b |\phi(t)|^2] = A\{1 + b \exp[-2(t/\tau_0)^\beta]\} \quad (6,19)$$

Hemos considerado la línea base libre como un parámetro de ajuste para así tener en cuenta la pequeña corrección de la línea base experimental que mide el correlador a tiempos largos. Esto no influye en el cálculo de τ_0 siempre que la distribución de tiempos de relajación no sea muy ancha ($\beta \approx 0.2$)^{22,23}.

La descripción KWW describe con gran exactitud el tipo de decaimiento de la función de relajación en DLS cuando existe un único proceso de relajación. En la Figura 6.6 podemos ver los mejores ajustes a la $C(t)$ utilizando β igual a la unidad (relajación Debye) o como parámetro variable. Podemos observar que, exceptuando a tiempos cortos, se obtiene una predicción aceptable. Más adelante explicaremos la dispersión que aparece a tiempos cortos.

Las funciones de correlación normalizadas $|\phi(t)|^2$ se han representado en la Figura 6.7 para el PVAc en función del $\lg t$ a cuatro temperaturas en el intervalo 40-55 °C. Los resultados para la mezcla compatible se muestran en la Figura 6.8. Los parámetros τ_0 y β obtenidos aparecen en la Tabla 6.1. No hemos incluido en estos ajustes los datos experimentales a tiempos cortos donde se produce una discrepancia sistemática. Se puede observar la gran variación de τ_0 mientras que β permanece constante. Para polímeros puros se ha encontrado que β es del orden de 0.4^{24,25,26}

insensible a la T y a la p ; la relativa constancia de este parámetro es una buena indicación de que sólo se manifiesta un proceso de relajación en $g^{(1)}(t)$ en el intervalo estudiado²⁷ (exceptuando como hemos dicho los resultados a tiempos cortos) y que corresponde a la transición α .

Los valores de β obtenidos muestran un alto grado de estabilidad en el intervalo de temperaturas estudiado con valores promedio $\langle \beta \rangle = 0.39 \pm 0.02$ para PVAc y $\langle \beta \rangle = 0.37 \pm 0.02$ para la mezcla. La existencia de fluctuaciones de concentración en la mezcla tiende a producir en las mezclas compatibles transiciones más anchas, y por tanto menores valores de β . En nuestro caso, los valores de β coinciden dentro de la incertidumbre con que la dispersión de los datos permite su determinación. Hay que mencionar que la incertidumbre en β es similar a la obtenida por otros autores.^{18,30} Cuando se comparan los valores de β de la Tabla 6.1 con los

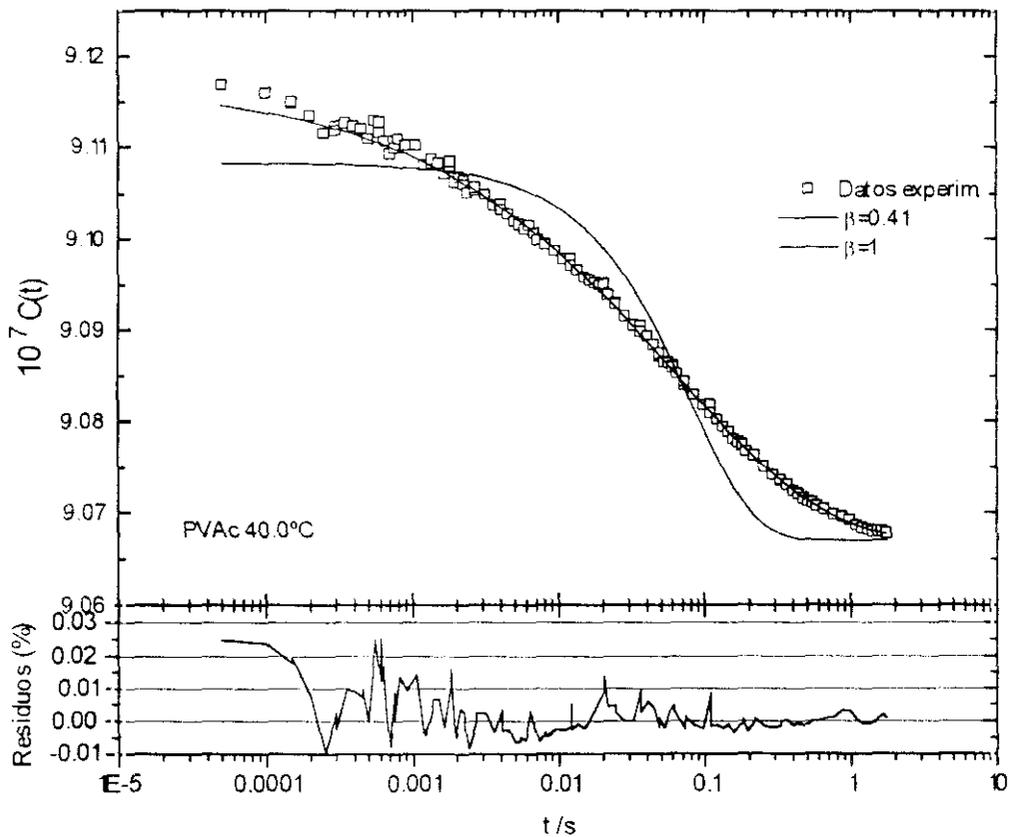


Figura 6.6. Ajuste de la función de correlación $C(t)$ a un decaimiento exponencial simple ($\beta=1$) y a la Función KWW ($\beta=0.41$).

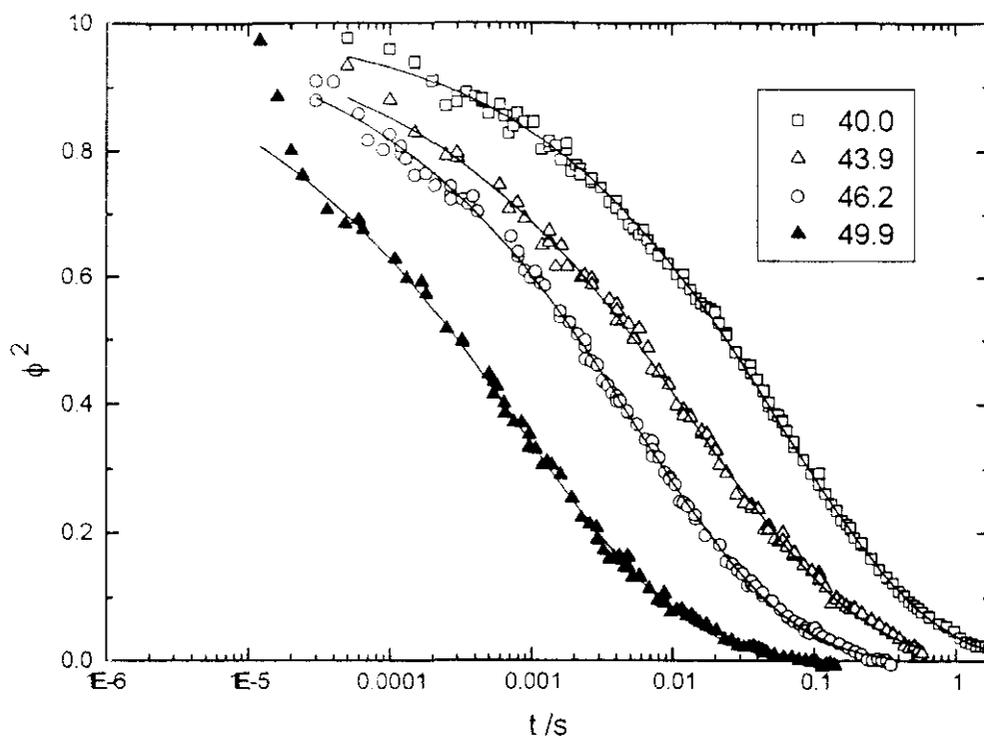


Figura 6.7. Funciones de correlación normalizadas $|\phi(t)|^2$ determinadas a varias temperaturas en función del tiempo para el PVAc.

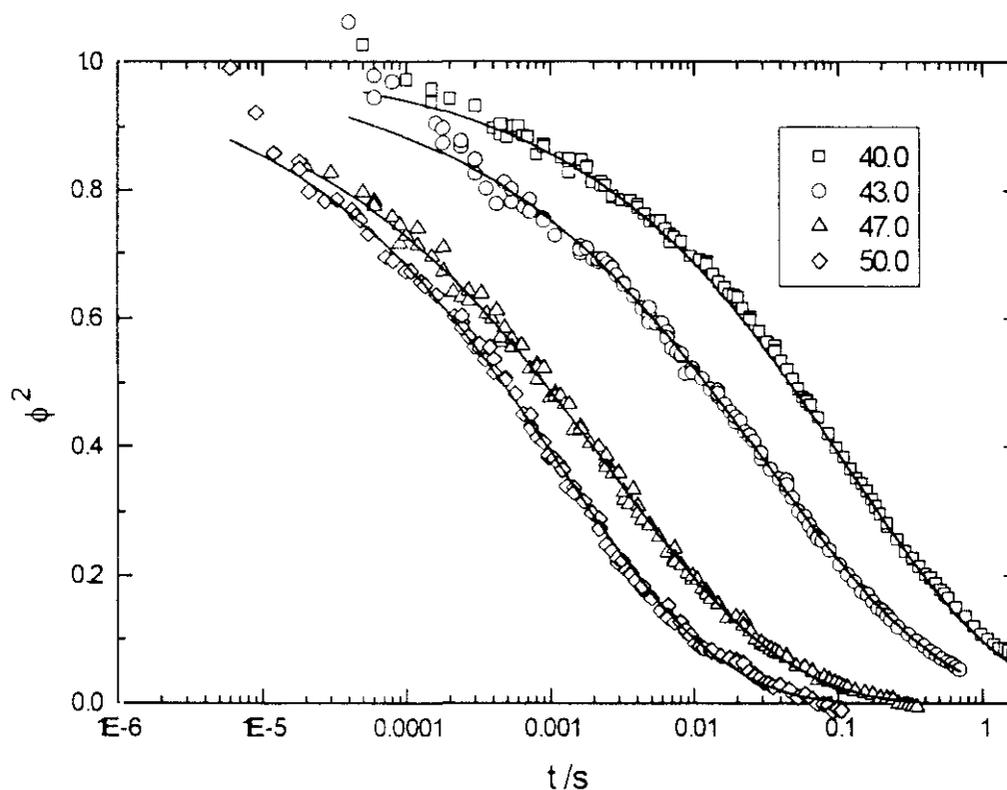


Figura 6.8. Funciones de correlación normalizadas $|\phi(t)|^2$ determinadas a varias temperaturas en función del tiempo para la mezcla.

obtenidos por DMTA ($\beta = 0.46$ y $\beta = 0.36$ para el PVAc y la mezcla respectivamente ;Figuras 5.14 y 5.15) se observa que la concordancia es muy aceptable. El valor un poco más alto para el PVAc esta dentro de lo que cabía esperar al no medir las técnicas exactamente lo mismo y que las muestras no son exactamente iguales, además el análisis dinámico-mecánico no permite gran precisión cuando hay dos transiciones que solapan; lo que, como hemos visto en el Capítulo 5. Análisis Dinámico Mecánico, ocurre en nuestras muestras.

Las Figuras 6.9 y 6.10 muestran los residuos , experimental-calculado, para las funciones de correlación ajustadas con la ec.(6,19) y los parámetros de la Tabla 6.1. Se observa que en general la distribución de los residuos es pequeña y con una distribución al azar alrededor de cero, excepto a tiempos cortos en los que las diferencias son grandes un muestran un carácter sistemático, que se corresponde con la inflexión que se observa a tiempos cortos en ϕ^2 , Figuras 6.7 y 6.8. Este tipo de comportamiento ha sido encontrado en algunos trabajos, y en general se han interpretado como indicio de una relajación que solapa con la α , aunque en general esos trabajos no profundizan en las características de dicha relajación.^{8,9}

La teoría de acoplamiento modo-modo predice la existencia de una transición (llamada β en los trabajos teóricos), y que no es para la teoría sino una pre-transición α . Los trabajos recientes de Cummins³², Halalay³¹ y Sidebottom⁵⁶ abordan el estudio de la transición vítrea y caracterizan ambas transiciones. Esta transición podría ser coincidente con la transición β' que hemos identificado mediante DMTA aunque también podría corresponder a la transición β . Si bien cabría plantearse realizar el ajuste $\phi(t)$ a la suma de dos término del tipo KWW como se hizo en el Capítulo 5, tanto el hecho de que no hayamos podido obtener datos para $t < 10^{-5}$ s. como la dispersión de los datos para $t < 10^{-4}$ s., y la experiencia tenida con los datos de DMTA nos lleva a pensar que los parámetros correspondientes a la relajación rápida admitirán un amplio número de soluciones distintas. Sin embargo, hay que mencionar que tanto el valor del parámetro β como el de τ_0 de la relajación α prácticamente no se ven

afectados por los parámetros de la transición β , lo que está de acuerdo con otros trabajos previos.²⁸

La variación de $\bar{\tau}$ con la temperatura se describe en general en términos de la ecuación WLF (William Landel Ferry)²⁹

$$\lg \tau = \lg \tau_g - \frac{C_1(T-T_g)}{C_2 + (T-T_g)} \quad (6,20)$$

sin embargo, dado lo reducido del intervalo de temperatura estudiado, vemos que $\lg \bar{\tau}$ tiene un comportamiento lineal frente a T^{-1} , es decir se encuentra un comportamiento de tipo Arrhenius, lo que no debe interpretarse como la validez de esta dependencia de $\bar{\tau}$ con T en este sistema, sino como consecuencia del reducido valor de $\max |T - T_g|$.

Tabla 6.1. Valores del parámetro β , y tiempos de relajación promedios a varias temperaturas para la transición α .

PVAc				
t / °C	β	τ_0/s	$\bar{\tau}/s$	$\langle \tau \rangle /s$
40.0	0.41±0.01	0.318	0.776	0.270
43.9	0.37±0.01	0.096	0.261	0.06
46.2	0.40±0.01	0.031	0.077	0.036
49.9	0.37±0.01	0.005	0.013	0.008
PVAc(20%P4HS)				
t / °C	β	τ_0/s	$\bar{\tau}/s$	$\langle \tau \rangle /s$
40.0	0.39±0.01	0.677	1.74	0.77
43.0	0.36±0.01	0.225	0.623	0.19
47.0	0.35±0.01	0.018	0.050	0.03
50.0	0.39±0.02	0.007	0.018	0.008
55.0	0.39±0.03	0.001	0.0028	—

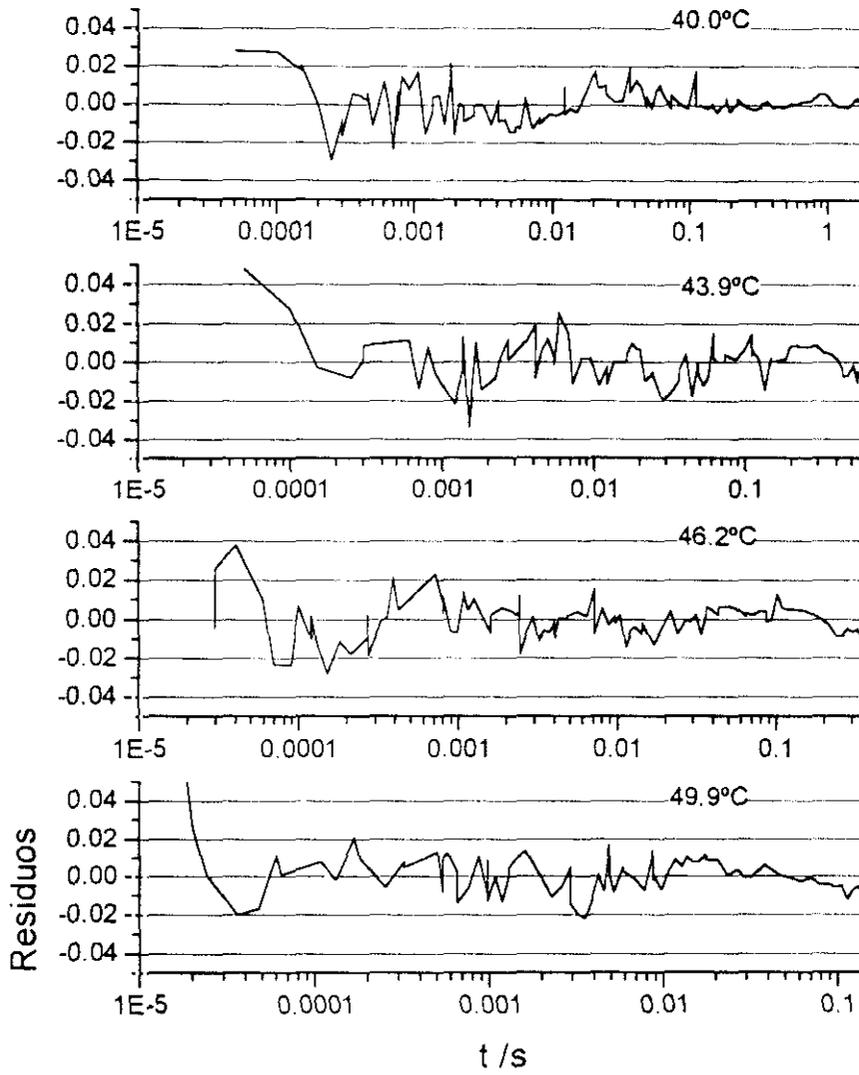


Figura 6.9. Residuos (valor experimental - valor calculado) de los ajustes KWW para el PVAc.

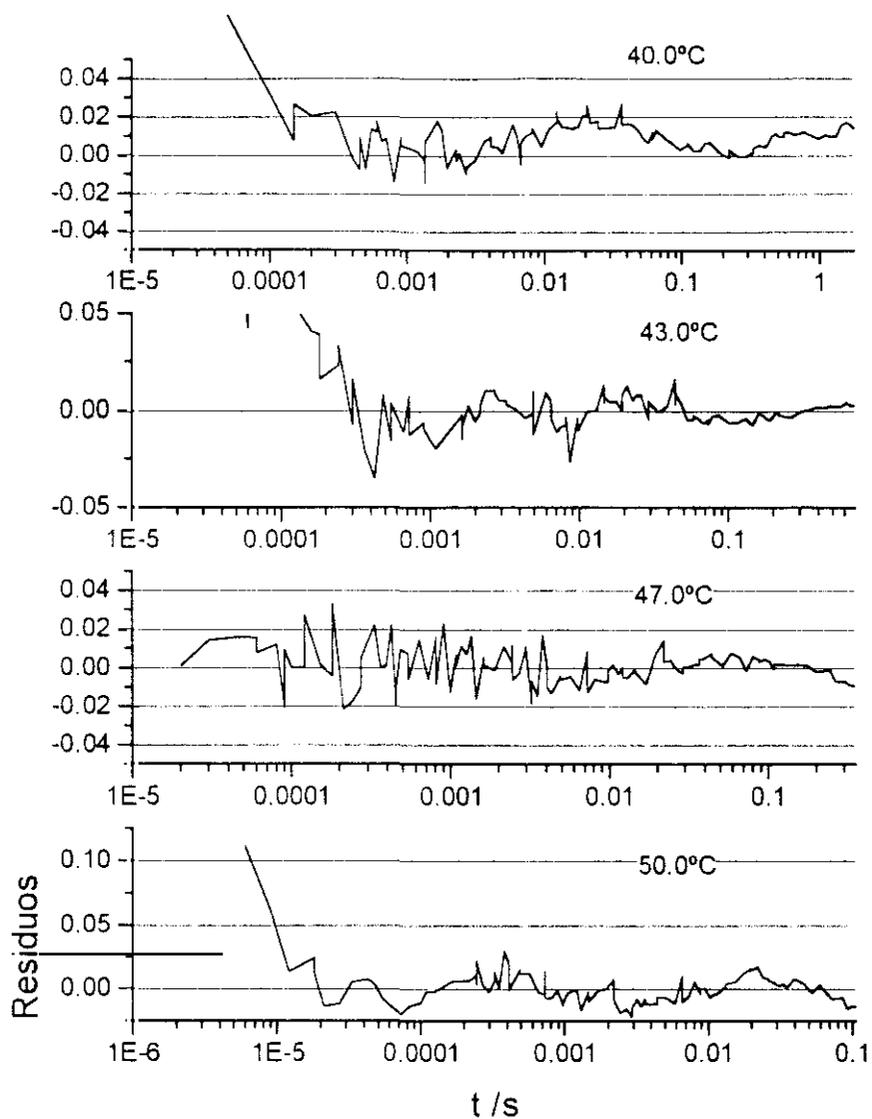


Figura 6.10. Residuos (valor experimental - calculado) de los ajustes KWW para la mezcla.

En el Capítulo 5 hemos obtenido los valores de C_1 y C_2 a partir de datos de DMTA. La sustitución de dichos valores en la ec.(6,20) conduce a una dependencia de τ con $1/T$ que se muestra en la Figura 6.11 como una línea de trazos. En dicha interpretación hemos utilizado para la ordenada en el origen el mismo valor obtenido de los datos de DLS. Una vez descrita $\phi(t)$ a través de la ec.(6,15) (KWW) es posible obtener otras funciones que caracterizan la relajación. Así el espectro de retardo $L(\tau)$ se calcula mediante la ec. (6,17)

La descripción anterior de los resultados está basada en suponer que $\phi(t)$ viene descrita por la función KWW. Cabe, sin embargo, la posibilidad de que dicha función no sea válida en todo el intervalo temporal, con lo que estaríamos introduciendo errores sistemáticos. Es por ello importante realizar un tratamiento alternativo de los datos, como es el basado en el cálculo del espectro de retardo $L(\tau)$ que se realizará mediante un algoritmo de cálculo de la transformada inversa de Laplace.

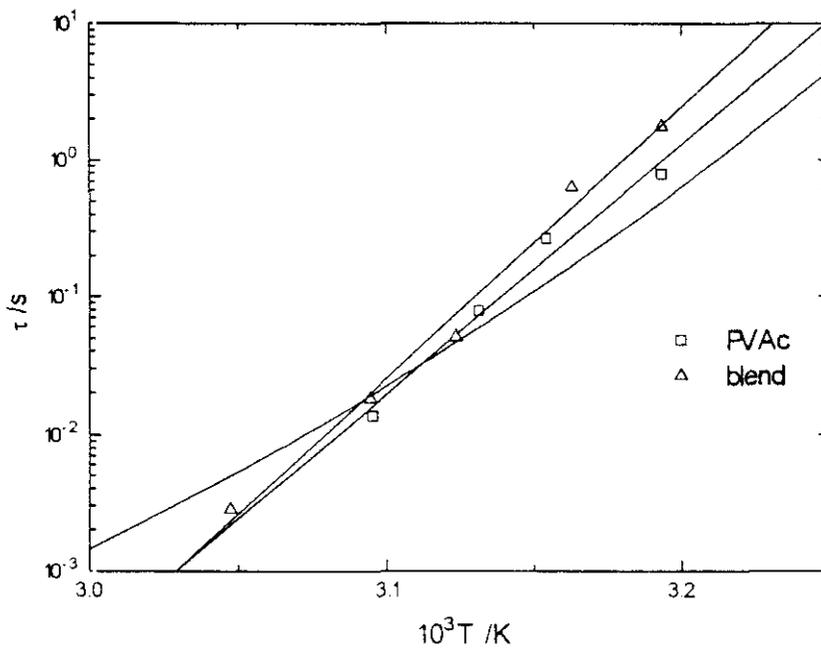


Figura 6.11. Ajuste de los tiempos de relajación promedio para el PVAc y la mezcla. La línea a trazos son la predicción a partir de los resultados de DMTA para la ecuación WLF.

6.3.1.2. Espectro de tiempos de relajación

Como se ha mencionado anteriormente, el uso de la transformada de Laplace permite analizar los datos de $\phi(t)$ sin necesidad de recurrir a un modelo concreto como el KWW. El comportamiento de los datos a bajos tiempos hace que sea muy conveniente llevar a cabo este tipo de análisis con el fin de ver hasta qué punto es posible obtener información sobre la transición rápida, y si los parámetros característicos de la transición α que hemos obtenido son suficientemente fiables.

A fin de calcular $L(\tau)$ hemos aplicado el algoritmo de Provencher,¹⁷ a la función de correlación de intensidades $C(t)$. El espectro de retardo es sensible a la anchura de la distribución de tiempos de relajación, que puede medirse, por ejemplo, a través del parámetro β de la función KWW. La Figura 6.12 muestra $L(\tau)$ para el valor $\beta=0.37$ característico para la mezcla, así como para los valores 0.5 y 0.8 a fin de poner de manifiesto el dramático ensanchamiento que se produce en la distribución de τ al pasar de una relajación de tipo Debye ($\beta = 1$) al valor típico encontrado en los polímeros cerca de la transición vítrea. En las Figuras 6.13 y 6.14 representamos los espectros de retardo calculados para el PVAc y la mezcla.

En general, el algoritmo utilizado suele elegir como óptima a cada temperatura una solución bimodal, si bien en algún caso ha optado por una distribución unimodal muy ancha, este tipo de comportamiento ha sido encontrado en algunos trabajos de la bibliografía.

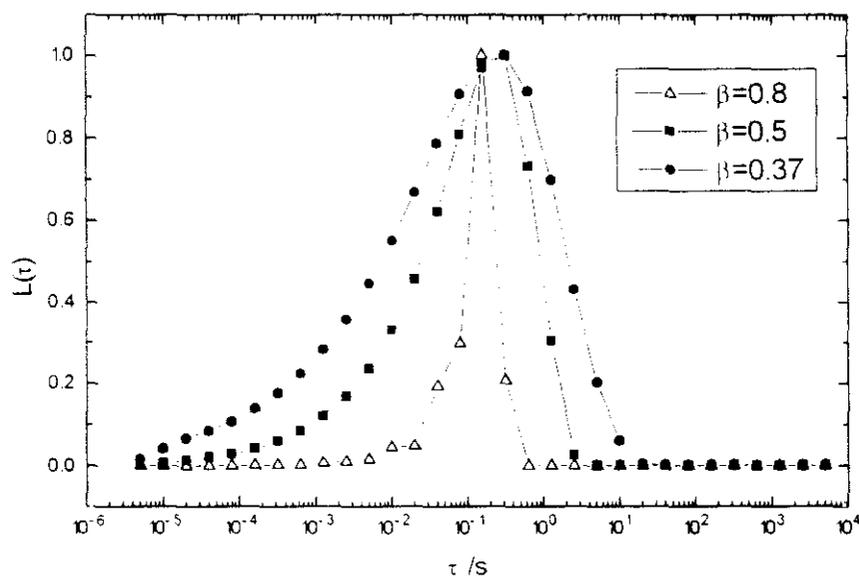


Figura 6.12. Ensanchamiento de la distribución de tiempos de retardo

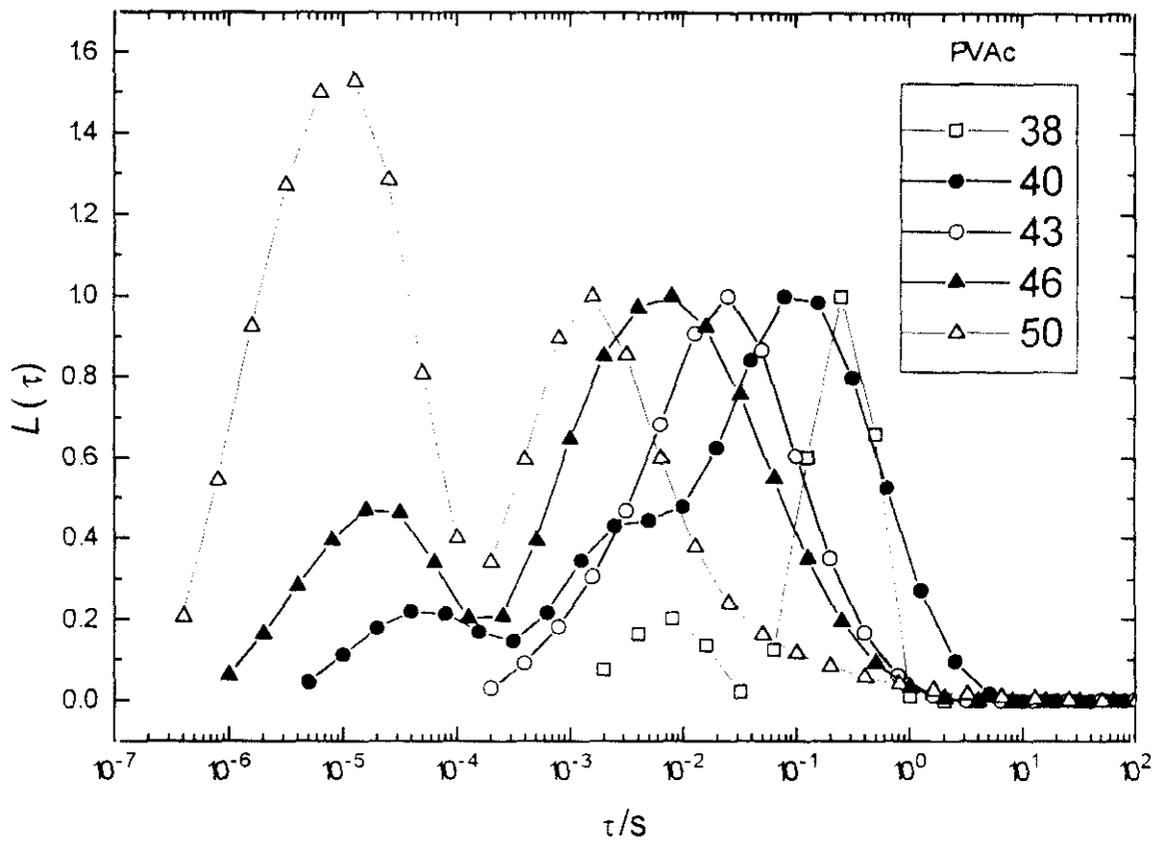


Figura 6.13. Espectro de tiempos de retardo para el PVAc.

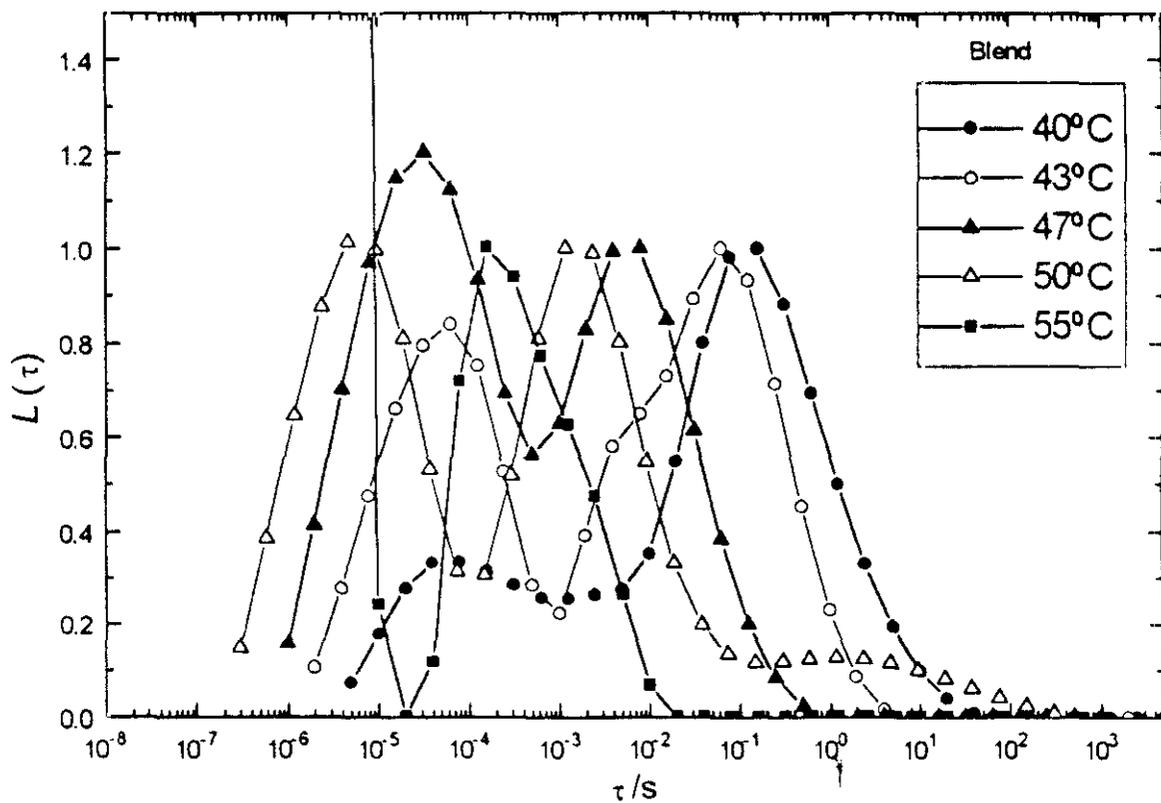


Figura 6.14. Espectro de retardo de la mezcla compatible.

Como regla general las soluciones bimodales parecen más atractivas a la hora de caracterizar la transición α , ya que el pico que aparece a tiempos cortos y que se ha observado también con el poli(metilfenilsiloxano)¹¹, podría ser debido bien a la existencia de una transición del tipo de la β' o de la β , o a ruido en los datos de los primeros canales del correlador o a ambos. La elección de una solución unimodal introduciría en la descripción de la relajación α la influencia de la relajación rápida o del ruido; el resultado sería un valor de $\langle \tau \rangle$ próximo al de transición α , pero desplazado hacia tiempos cortos.

A fin de ver el efecto que el ruido a t bajos puede tener el pico que aparece en esa región, hemos llevado a cabo el simular un ruido gaussiano (proporcional a $1/\sqrt{i}$, i : n° de canal) a una señal pura KWW. Esta señal se utiliza para obtener el espectro de retardo y se observa un ensanchamiento de la curva pero no la aparición de dos máximos.

Tanto las predicciones de la teoría de acoplamiento modo-modo, como el posible origen microscópico de la transición β permiten predecir que dicha transición vaya ensanchándose a medida que aumenta T , incrementándose el solapamiento con la transición α . Esta tendencia se observa en la Figura 6.13 aunque para la mezcla los resultados son más confusos.

A partir de los resultados de la transformada de Laplace (ILT) es posible calcular $\langle \tau \rangle$ a partir de la ec.(6,18). Los resultados obtenidos para el PVAc y la mezcla se muestran en la Tabla 6.1 y la Figura 6.15 que se pueden comparar con los obtenidos a partir de la descripción de $\phi(t)$ con la ec.(6,15) y que se representaron en la Figura 6.11. Como puede verse, una dependencia con T del tipo Arrhenius describe muy bien los resultados; si bien para el PVAc los resultados no son idénticos, la dependencia de $\langle \tau \rangle$ con $1/T$ es muy parecida. Discrepancias de este tipo se han encontrado en otros trabajos previos.^{11,28,30} La diferencia entre los valores de los tiempos de relajación promedios calculados por las dos formas es menor de 0.5 décadas. No hay que olvidar que, aunque parecidos, $\bar{\tau}$ y $\langle \tau \rangle$ no son exactamente lo mismo. Puede también observarse en el PVAc que las diferencias entre τ_0 y $\langle \tau \rangle$ no

reflejan una dependencia con T distinta. Para la mezcla de polímeros la coincidencia de los resultados de ambos métodos es completa.

A partir de los resultados anteriores se ha obtenido la energía de activación asociada a los procesos α del PVAc y dla mezcla. La pendiente de la representación nos permite calcular como energías de activación los valores $E_a = 82$ kcal/mol para el PVAc y $E_a = 92$ kcal/mol para la mezcla.

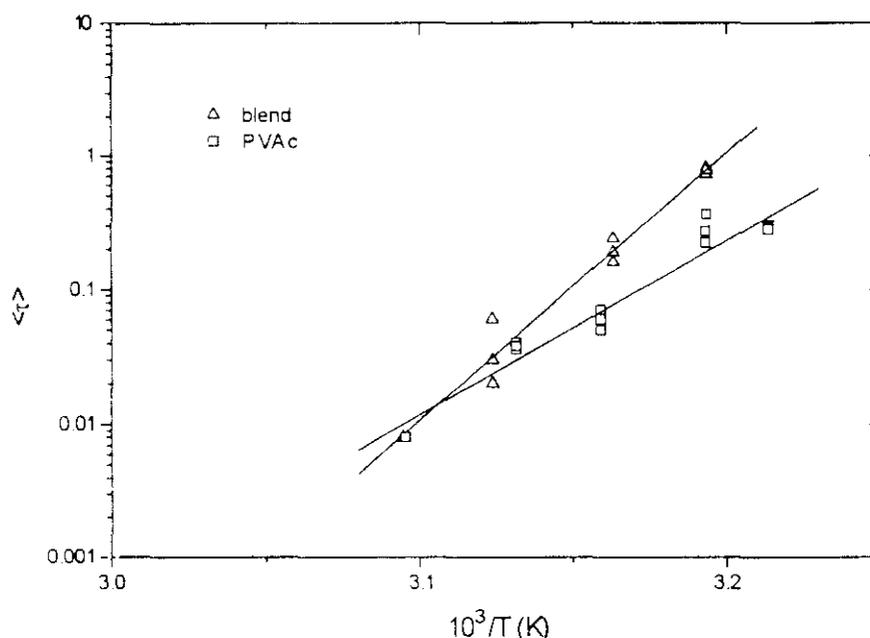


Figura 6.15. Dibujo tipo Arrhenius de los tiempos $\langle \tau \rangle$ para el PVAc y la mezcla

Fytas y col.³⁰ han obtenido también valores de τ para el PVAc, sus resultados conducen a $E_a = 77$ lo que está dentro de la precisión de nuestros resultados. Hay que mencionar que en la ref.30 no se tuvo en consideración la relajación rápida a la hora de analizar la función de correlación, y por tanto, de obtener los tiempos de relajación.

La existencia de una transición rápida puesta claramente de manifiesto a través de los resultados de DMTA, nos ha animado a llevar a cabo el análisis del pico de tiempos rápidos. La Figura 6.16 muestra los resultados correspondientes a la

relajación rápida, viniendo los valores de $\langle \tau \rangle$ recogidos en la Tabla 6.2. El valor de la energía de activación del proceso $E_a = 32$ kcal/mol para el PVAc y $E_a = 41$ kcal/mol para la mezcla. Una dependencia de tipo Arrhenius es frecuente en las relajaciones rápidas de polímeros.²⁸

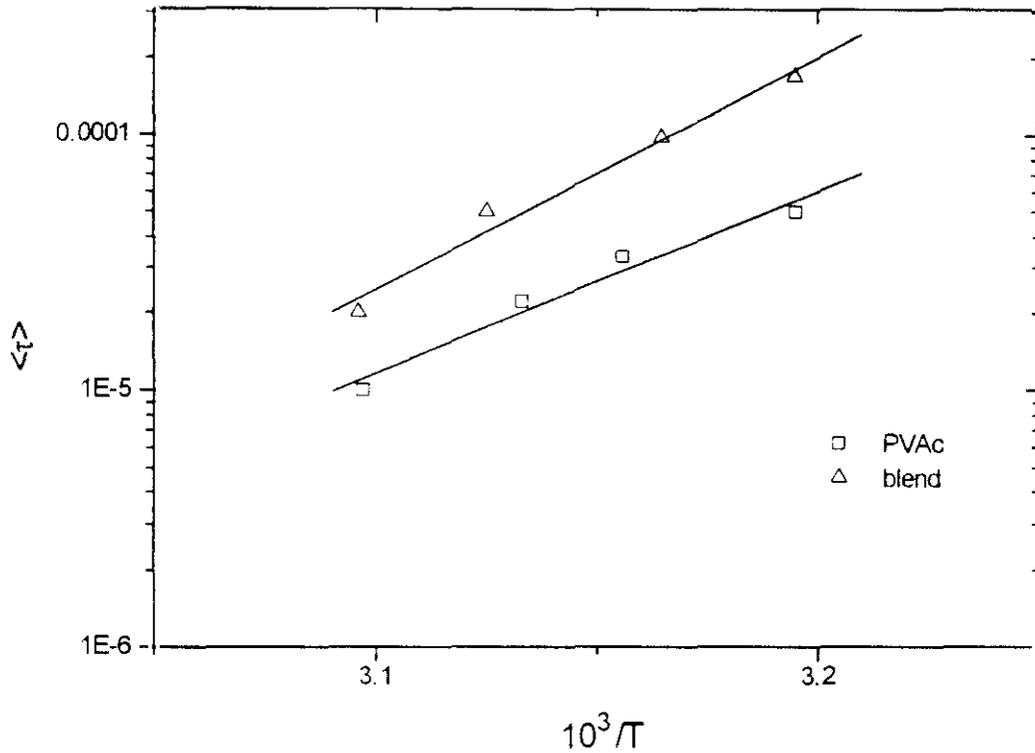


Figura 6.16. Comportamiento Arrhenius de los $\langle \tau \rangle$ de la relajación rápida.

Tabla 6.2. Valores de los $\langle \tau \rangle$ para la relajación β obtenidos a partir de CONTIN.

PVAc		MEZCLA	
t°C	$\langle \tau \rangle$ (s)	t°C	$\langle \tau \rangle$ (s)
40	2.6×10^{-3}	40	1×10^{-4}
43.9	3.3×10^{-5}	43	9.8×10^{-5}
46.2	2.2×10^{-5}	47	5×10^{-5}
49.9	1×10^{-5}	50	2×10^{-5}

6.3.2. Teoría de acoplamiento de modos.^{31,32}

La idea física transmitida por la Teoría de Acoplamiento de Modos (MCT) resulta ser atrayente:³³ un efecto de *celda con retardo*. Cualquier partícula en el fluido vibra en una celda proporcionada por sus vecinos antes de poder difundirse. Para que una partícula se difunda es preciso que las vecinas más cercanas lo hagan; éstas últimas, a su vez, requieren que se muevan otras y así sucesivamente. Esta interdependencia de los movimientos de las partículas da origen a efectos no lineales y de retroalimentación. La difusión de partículas a largas distancias y el movimiento de grupos de átomos como un conjunto representa la llamada *relajación α* , mientras que el movimiento localizado de una partícula dentro de la celda representa la *relajación β* . MCT predice el cese de la relajación α por debajo de una temperatura T_c , con un máximo para la amplitud relativa del pico β ; el pico β , por su parte, desaparece cuando uno se aleja de T_c con temperaturas más altas o más bajas. Intuitivamente esto tiene sentido: a temperaturas más altas las celdas están menos definidas y los tiempos de confinamiento resultan más cortos y su distribución más ancha, mientras que a temperaturas más bajas los tiempos de relajación para movimientos locales disminuyen.

Las funciones de correlación son las variables fundamentales en MCT y el esfuerzo teórico fundamental hasta la fecha ha consistido en la solución de una ecuación integrodiferencial no lineal para la función de correlación densidad-densidad. La solución de la ecuación, que incluye términos que describen los efectos de celda y de retardo, es extremadamente difícil y ha sido hallada tanto analíticamente como numéricamente por Leutheusser, Götze y Sjögren y otros.³⁴⁻⁴³

Hasta ahora, la teoría se ha desarrollado para fluctuaciones de densidad, descritas por la función de correlación densidad-densidad.

$$F(\mathbf{q}, t) = \frac{\langle \delta n(\mathbf{q}, t) \delta n(-\mathbf{q}, t) \rangle}{S(r)} \quad (6,21)$$

donde $\delta n(\mathbf{q}, t)$ denota la fluctuación de densidad microscópica del vector de onda \mathbf{q} y $S(q) = \langle |\delta n(\mathbf{q}, 0)|^2 \rangle$ es el factor de estructura estático.

La ecuación, que es satisfecha por la función de correlación densidad-densidad es:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} F(q, t) + \Omega_q^2 F(q, t) + \int_0^t dt' M(q, t - t') \frac{\partial}{\partial t} F(q, t') = 0 \quad (6,22)$$

que representa la ecuación de movimiento de un oscilador amortiguado, generalizado para incluir un término de memoria a través de la función $M(q, t)$. Las condiciones iniciales son $F(q, t=0) = 1$, $\partial F(q, t=0)/\partial t = 0$. Ω_q representa la unidad natural para la frecuencia y el tiempo en el sistema.

Si uno introduce la transformada de Laplace $F(q, z)$ de $F(q, t)$.

$$F(q, z) = i \int_0^\infty dt \exp(izt) F(q, t) \quad \text{Im } z > 0 \quad (6,23)$$

entonces la ec.(6,22) puede ser representada de una manera estándar como una fracción Zwanzig-Mori:

$$F(q, z) = - \frac{1}{z - \frac{\Omega^2}{z + M(q, z)}} \quad (6,24)$$

donde $M(q, z)$ es una viscosidad generalizada:

$$M(q, z) = \frac{\Omega^2(q) [v(q, z) + \mu(q, z)]}{1 - [v(q, z) + \mu(q, z)] \delta(q, z)} \quad (6,25)$$

$v(q, z)$ es un término regular de amortiguamiento, $\mu(q, z)$ el núcleo (*kernel*) de la relajación actual, y $\delta(q, z)$ un término de retroalimentación. Los términos no triviales $\mu(q, z)$ y $\delta(q, z)$ surgen de repetidas colisiones correlacionadas y representan,

respectivamente, un efecto celda (que dirige la transición vítrea) y un efecto de retroflujo (que induce procesos de saltos —*hopping processes*—).

Para solucionar la ecuación de movimiento que la función de correlación de densidad-densidad debe satisfacer —ec.(6,22)—, se introduce la expresión siguiente para la forma de las funciones de correlación para dos observables C y D:^{31,44,45}

$$F_{CD}(q,t) = f_{CD}^c + h_{CD}(q)G(t) \quad (6,26)$$

donde f_{CD}^c es un parámetro de no ergodicidad ($f_{\rho\rho}^c$ es el factor de Debye-Waller), h_{CD} es una amplitud crítica, y $G(t)$ una función de escala. El punto decisivo en la suposición anterior es la factorización de las dependencias con el vector de ondas y el tiempo (o la frecuencia). Esta factorización representa una suposición general para cualquier modelo hidrodinámico que describa sistemas carentes de un orden a gran escala. La difusión de luz puede abarcar sólo un pequeño intervalo de vectores de onda cerca de $q=0$, cuando se compara con el inverso de la distancia entre las partículas. De hecho hemos de concentrarnos en los términos independientes del vector de ondas de la ecuación f_{CD}^c y $G(t)$. Puesto que f_{CD}^c es constante, (Bartsch y col.⁴⁶ han estudiado una posible dependencia con la temperatura) la única variable que queda es $G(t)$. El resultado de interés para nosotros es que no haya super o sub-índices en $G(t)$. Esto significa que $G(t)$ no depende explícitamente de nada excepto el tiempo y deberíamos esperar el mismo espectro, independientemente de las cantidades C o D. Esta suposición debe ser comprobable; medidas de susceptibilidades diferentes (por ejemplo relajación mecánica o dieléctrica) pueden conducir a la misma función $G(t)$ después de tener en cuenta factores independientes del tiempo. La teoría debería predecir el comportamiento de escala para $G(t)$ y esto debería servir como una guía para la manipulación de datos. En la teoría actual de acoplamiento de modos la función $G(t)$ depende de detalles microscópicos via una escala de correlación c_σ y de tiempo t_σ ,

$$G(t) = c_\sigma g\left(\frac{t}{t_\sigma}\right) \quad (6,27)$$

Las dos escalas tienen variaciones potenciales como funciones del parámetro de separación $\sigma = 1 - T/T_c$, mientras que la función de escala $g(t/t_\sigma)$ depende sólo de un número, el llamado parámetro λ . Las variaciones de la temperatura del espectro de susceptibilidades cerca de la transición vítrea son causados por las fuertes variaciones de c_σ y t_σ con la temperatura. MCT predice un comportamiento potencial para éstos, $t_\sigma = t_\sigma |\sigma|^{-x}$ y $c_\sigma \sim |\sigma|^{-1/2}$. Aquí t_i representa una escala de tiempo microscópica dada por Ω_q

$$\Omega_q^2 = \frac{k_B T q^2}{mS(q)} \quad (6,28)$$

y el exponente x está determinado por λ , teniendo varias formas dependiendo de los valores de σ y δ .

La forma de los espectros viene dada por la función de escala g , cuya transformada de Laplace obedece la ecuación de escala:

$$\varepsilon + \lambda z g^2(z) + [z g(z)]^2 = 0 \quad (6,29)$$

$\varepsilon = +1$ corresponde al lado líquido de la transición y $\varepsilon = -1$ al lado vítreo. Para un sistema de un componente f_{CD} , h_{CD} , λ y σ pueden ser expresados en términos del factor de estructura y son valores de equilibrio regulares.

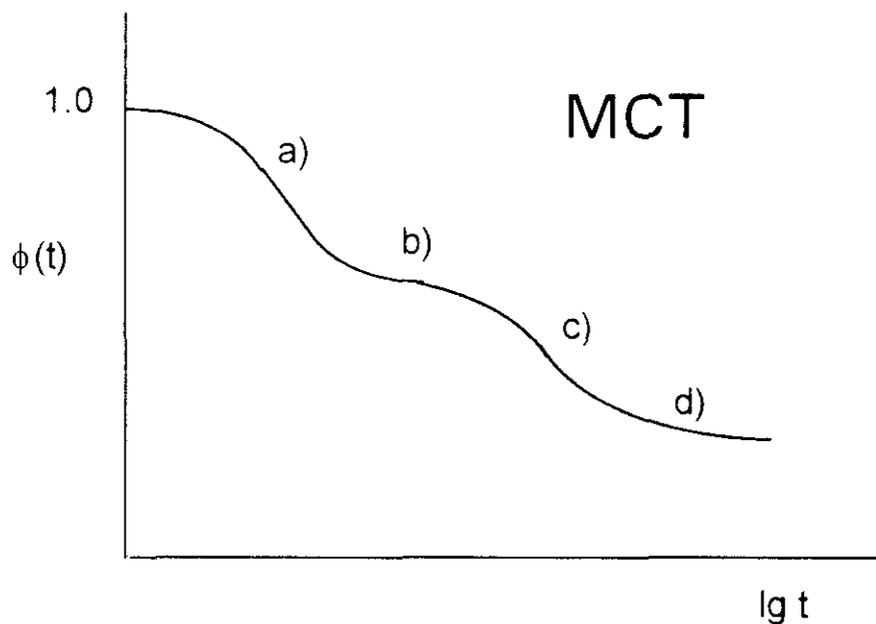
Las soluciones autoconsistentes de MCT predicen que incluso para un sistema de esferas duras o de Lennard-Jones, cuando la temperatura se baja hacia una temperatura de cruce T_c , la cual se encuentra de algún modo por encima de la temperatura de transición vítrea T_g , la relajación estructural se ralentiza rápidamente. Las fluctuaciones exhiben entonces una relajación en dos pasos con propiedades de escala que pueden ser caracterizadas por conjuntos de leyes potenciales con exponentes no triviales para los diferentes intervalos de frecuencia. La Figura 6.17 muestra el comportamiento general^{47,48,49}

La transición vítrea cinética ideal en T_c predicha por la versión simple de la MCT no sucede porque la ergodicidad se restaura por procesos de saltos activados

(*activated hopping*) que no están incluidos en las formulaciones originales. La transición incorpora estos procesos y la relajación primaria α continua hasta T_g , donde el sistema cae fuera del equilibrio.

6.3.2.1. Primer régimen de escala.

En el régimen de la relajación β , que existe en el dominio de la frecuencia medio entre la frecuencia microscópica Ω y la frecuencia de la relajación α , $\omega_\alpha = 1/t_\alpha$, MCT proporciona predicciones detalladas para la ley de escala de la relajación de densidad. Explícitamente, MCT predice para el factor de estructura dinámico $S(q, \omega)$ lo siguiente:^{32,50}



RELAJACIONES:

- | | |
|--------------------|-------------------------|
| a) potencial | t^{-a} |
| b) von Schweidler: | $-t^b$ |
| c) primaria: | $\exp[-(t/\tau)^\beta]$ |
| d) exponencial: | $\exp(-\gamma t)$ |

Figura 6.17. Cerca de la T_c las fluctuaciones poseen propiedades de escala caracterizadas por conjuntos de leyes potenciales con exponentes no triviales.

$$\frac{S(q, \omega)}{S_q} = h_q |\sigma|^{1/2} t_\sigma g_\pm(t/t_\sigma) \quad (6,30)$$

que es válida en el intervalo de frecuencia $\Omega \gg t \gg t_\alpha$. En la aproximación de menor orden, h_q es una constante que sólo depende del vector de ondas q . Las funciones de escala g_\pm , donde \pm se refiere a $\sigma > 0$ o $\sigma < 0$, respectivamente, no dependiendo ni del parámetro de separación σ ni del vector de ondas q . Para $(t/t_\sigma) \gg 1$ y $(t/t_\sigma) \ll 1$, con $t_\sigma^{-1} \propto \Omega^{-1} |\sigma|^{-1/2a}$, las funciones de escala tienen las siguientes estructura explícitamente:

$$g_\pm(t/t_\sigma) \propto (t/t_\sigma)^{-(a-1)} \quad [1 \gg t/t_\sigma \gg 1/(\Omega t_\sigma)] \quad (6,31)$$

$$g_+(t/t_\sigma) \sim g(0) \quad [1 \gg t/t_\sigma > 0] \quad (6,32)$$

$$g_-(t/t_\sigma) \propto (t/t_\sigma)^{b-1} \quad [t_\sigma'/t_\sigma \gg t/t_\sigma \gg 1] \quad (6,33)$$

donde $1/t_\sigma' \propto \Omega^{-1} |\sigma|^\gamma$. Los valores a y b son los exponentes no triviales determinados según:

$$\lambda = \frac{\Gamma^2(1-a)}{\Gamma(1-a)} = \frac{\Gamma^2(1+b)}{\Gamma(1+2b)} \quad (0 \leq a \leq 1/2; 0 < b \leq 1) \quad (6,34)$$

siendo el parámetro γ igual a:

$$\gamma = \frac{1}{2a} + \frac{1}{2b} \quad (6,35)$$

donde Γ es la función *gamma* y λ el *parámetro de los exponentes*.

Las ec.(6,31), ec.(6,32) y ec.(6,33) indican los dos regímenes potenciales adyacentes en el estado líquido, mientras que la ec.(6,31) muestra la continuidad de la relajación β escalada en los estados vítreo y líquido. A partir de la ec.(6,30) uno obtiene la función de escala para la susceptibilidad $\chi''(\omega) = \omega S(q, \omega) / S(q, 0)$, que combinada con las ec.(6,31), ec.(6,32) y ec.(6,33) deriva en una expresión de

interpolación simple para $\chi''(\omega)$ en la región alrededor del mínimo de las curvas de χ'' en el estado líquido:

$$\chi''(t) = |\sigma|^{1/2} \left[\tilde{A}(t/t_\sigma)^{-a} + \tilde{B}(t/t_\sigma)^b \right] \quad \sigma < 0 \quad (6,36)$$

donde \tilde{A} y \tilde{B} son constantes, independientes de σ y t . La ley de escala de la ec.(6,30) implica que la posición del mínimo de las curvas de $\chi''(t)$, t_{\min} , y el valor de χ'' en el mínimo, $\chi''_{\min} = \chi''(t_{\min})$, son descritos por los parámetros de control:

$$\chi''_{\min} \propto |\sigma|^{1/2} \quad (6,37)$$

$$t_{\min} \propto t_\sigma \propto |\sigma|^{-1/(2a)} \quad (6,38)$$

La ec.(6,36) puede reescribirse como:

$$\frac{\chi''(t)}{\chi''_{\min}} = \frac{b(t/t_{\min})^{-a} + a(t_{\min}/t)^b}{a+b} \quad (6,39)$$

En el estado vítreo ideal debajo de T_c , la forma explícita de la susceptibilidad da:

$$\chi''(t) = h_q |\sigma|^{1/2} g(0)(t_\sigma/t) \quad [1 \gg t/t_\sigma > 0] \quad (6,40)$$

$$\chi''(t) = \tilde{B} |\sigma|^{1/2} (t/t_\sigma)^{-a} \quad [1 \gg t/t_\sigma \gg 1/(\Omega t_\sigma)] \quad (6,41)$$

Estos resultados indican que en el estado vítreo ideal la fuerza espectral de las curvas de susceptibilidad escaladas en frecuencia a t/t_σ son también proporcionales a $|\sigma|^{1/2}$, lo que sugiere que $\chi''(t_\sigma)$ debería aumentar de nuevo por debajo de T_c .

Las ec.(6,40) y (6,41) implican que existe un paso para $\chi''(t)$ desde una dependencia lineal t^{-1} a una dependencia potencial ω^{-a} . Si el punto de cambio se denomina como t_e y designamos $\chi''_e = \chi''(t_e)$, es posible mostrar a partir de las ec.(6,40) y (6,41) que:

$$\chi''_e \propto |\sigma|^{1/2} \quad (6,42)$$

$$t_e \propto t_\sigma \propto |t|^{-1/(2a)} \quad (6,43)$$

y éstas son los valores de escala para $t < T_c$.

6.3.2.2. Segundo Régimen de ley de escala

Para una transición vítrea cinética ideal, ignorando los procesos de saltos activados (*activated hopping*), la relajación α sólo existe por encima de la T_c . En la región de la relajación α , la escala está gobernada por la frecuencia de escala t_σ' . La ley de escala para esta región está dada por^{32,50}

$$\phi_q(t) = F_q(t/t_\sigma') \quad (6,44)$$

donde de nuevo, $F_q(t/t_\sigma')$ es una función maestra que no depende de σ . Götze y Sjögren⁵¹ mostraron que las solución de MCT para F_q en el régimen de relajación α puede ser razonablemente aproximado por la ley KWW, excepto para una parte pequeña del intervalo de alta frecuencia.

$$F_q(t/\tau_\alpha) \propto \exp[-(t/\tau_\alpha)^\beta] \quad (6,45)$$

es posible mostrar que las posiciones de los máximos de la relajación α en las curvas de susceptibilidad son controladas por la escala t_σ' .

$$t_{\text{máx}} \propto t_\sigma' \propto |\sigma|^\gamma \quad (6,46)$$

La ec.(6,44) implica una de las más importantes predicciones de la MCT: el estiramiento de la relajación α no depende de la temperatura cuando $T > T_c$.

Se ha insistido en que la función de correlación es el elemento clave en la MCT, y será objeto de estudio a continuación.

6.3.3. Análisis de los resultados en función de la MCT

Como se ha visto en la sección anterior, la teoría de acoplamiento de modos (MCT) describe el acoplamiento entre la relajación de las fluctuaciones de densidad y la viscosidad por medio de un mecanismo de realimentación, lo que provoca un aumento de la viscosidad macroscópica η a medida que aumenta la densidad. En última instancia esto conduce a una divergencia de la viscosidad cuando el sistema alcanza una densidad crítica, o lo que es equivalente, una temperatura crítica T_c , descrita mediante $\eta = \eta_0(T - T_c)^{-\gamma}$. Taborék y col.⁵² mostraron que una gran variedad de líquidos se comportan de acuerdo a la ley anterior, sin embargo, ésta falla por debajo de cierta temperatura, generalmente $T_c + 20$ K, donde η aumenta más lentamente.⁵³ Este cambio es debido a los procesos de saltos activados de los que ya hemos hablado anteriormente.

El más rápido de los dos procesos de relajación que predice MCT se identifica con movimientos relativamente localizados más allá de las escalas de tiempo moleculares, y corresponde a la relajación β .^{33,34,35,37,54} Simulaciones con ordenador sugieren que esta relajación representa movimientos cooperativos localizados en una celda formada por las moléculas vecinas.⁵⁵ En la escala de tiempos de la relajación β estas celdas parecen congeladas, por lo que, en lugar de relajarse hacia el estado ergódico del sistema completo, el proceso β relaja hacia un nivel intermedio f^c de acuerdo con la ley:^{35,37,54}

$$\phi_{\beta}(t) = f^c + h_{\beta} \cdot (t / t_0)^{-a}, \quad 0 < a < 1/2 \quad (6,47)$$

donde t_0 es una escala de tiempos característica del proceso β , y h_{β} su intensidad.

Por encima de T_c se producen reorganizaciones colectivas que permiten la eventual relajación de las celdas, es decir, el proceso α , mediante el cual el sistema consigue el límite ergódico. La MCT predice que la parte inicial del proceso α está caracterizado por un decaimiento del tipo von Schwedler

$$\phi_{\alpha}(t) = f^c - h_{\alpha}(t / \tau_{\alpha})^b, \quad 0 < b < 1 \quad (6,48)$$

que en este régimen es en esencia un desarrollo de la relajación KWW truncada en primer orden. En sistemas simples,⁵⁵ el comportamiento von Schweidler es válido para $t \leq 100 \tau_\alpha$.

Como se ha mencionado, en MCT el proceso β se considera un precursor del proceso α , los exponentes a y b están relacionados por la ec.(6,34), y el parámetro exponencial γ por la ec.(6,35)

El análisis de las funciones de correlación obtenidas por difusión de luz dinámica en términos de la MCT ha sido llevada a cabo por Sidebottom y col.⁵⁶, y en este trabajo seguiremos el mismo esquema, comenzando por la relajación α . Como se ha dicho, la MCT predice un comportamiento de acuerdo con la ley de von Schweidler, ec.(6,48), para la zona de alta frecuencia de la banda α y la zona de baja frecuencia de la banda β . La comprobación de este tipo de comportamiento con las funciones de correlación de las Figuras 6.7 y 6.8 pasa por la determinación del factor de no-ergodicidad f^c , que corresponde al valor de ϕ^2 al que relaja la transición β a tiempos largos, y que en el caso más favorable desde el punto de vista experimental, se manifiesta como una región de ϕ^2 constante entre las relajaciones α y β .^{46,56}

Al igual que en el caso del polipropilénglicol esa región de ϕ^2 constante no es visible en nuestros resultados por lo que hemos calculado f^c a partir del ajuste de los datos de relajación α ($t > 8 \times 10^{-4}$ s) a una función KWW, lo que en esencia corresponde al método utilizado por Bartsch y col.⁴⁶ La Figura 6.18 muestra los resultados para el PVAc y la mezcla, como puede observarse en el intervalo aproximado $5 \cdot 10^{-4} \leq t/s \leq 10^{-2}$ los datos experimentales siguen muy bien el comportamiento von Schweidler con una pendiente única para todas las temperaturas, correspondiente a unos valores del parámetro $b = 0.39$ para el PVAc y $b = 0.37$ para la mezcla. La Figura 6.19 muestra ϕ^2 vs. t para los mismos datos, mostrando también un comportamiento rectilíneo, con pendiente común dada por el exponente β de la función KWW; puede observarse que en este caso el comportamiento rectilíneo se extiende hasta tiempos más largos que en el caso von Schweidler, lo que no es de

extrañar ya que éste no deja de ser un primer término del desarrollo de la función KWW en la zona inicial del decaimiento α en la región líquida.

Como se ha comentado anteriormente, la MCT predice que el comportamiento de un sistema cerca de la transición vítrea viene determinado por el parámetro de los exponentes λ . Los valores obtenidos para b , junto con la ec.(6.34) conducen a $\lambda = 0.85$ para PVAc y $\lambda = 0.88$ para la mezcla. La misma ec.(6.34) permite calcular el valor de $a = 0.25$ para el PVAc y $a = 0.23$ para la mezcla.

Es importante poder comprobar la consistencia de las descripciones que de la dinámica de la transición α se obtiene con distintas técnicas, en nuestro caso DMTA y DLS. La relación entre E'' y las predicciones de la MCT pueden hacerse teniendo en cuenta que, en general, la susceptibilidad de un sistema viene relacionada con $\phi(t)$ a través del teorema de fluctuación-disipación:⁵⁷

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \phi'(t) dt \quad (6,49)$$

con $\phi'(t) = d\phi(t)/dt$, y

$$E(\omega) = 1 + 4\pi \chi(\omega) = E'(\omega) - iE''(\omega) \quad (6,50)$$

A través del teorema de Kubo se obtiene:

$$\chi(\omega) \sim \omega \phi(\omega) \quad (6,51)$$

donde el signo \sim significa "se comporta como", lo que facilita la comparación del comportamiento experimental con las predicciones de la MCT.

Las ecuaciones anteriores conducen a:

$$E'' \sim \omega^{-a} \quad (6,52)$$

en la zona rígida de la transición α , de forma que una representación de $\lg E''$ vs. $\lg \omega a_T$ debería conducir a una línea recta de pendiente $-a$.

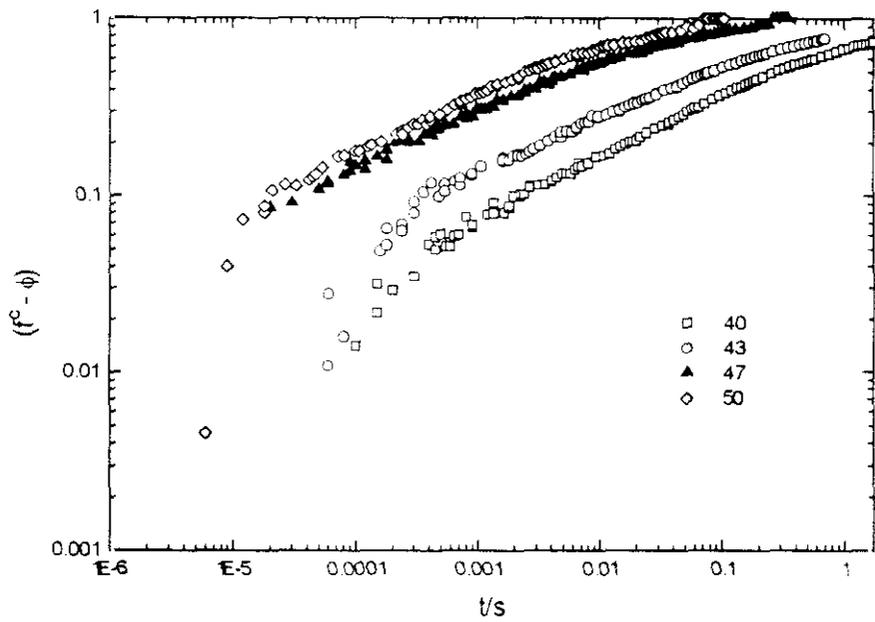
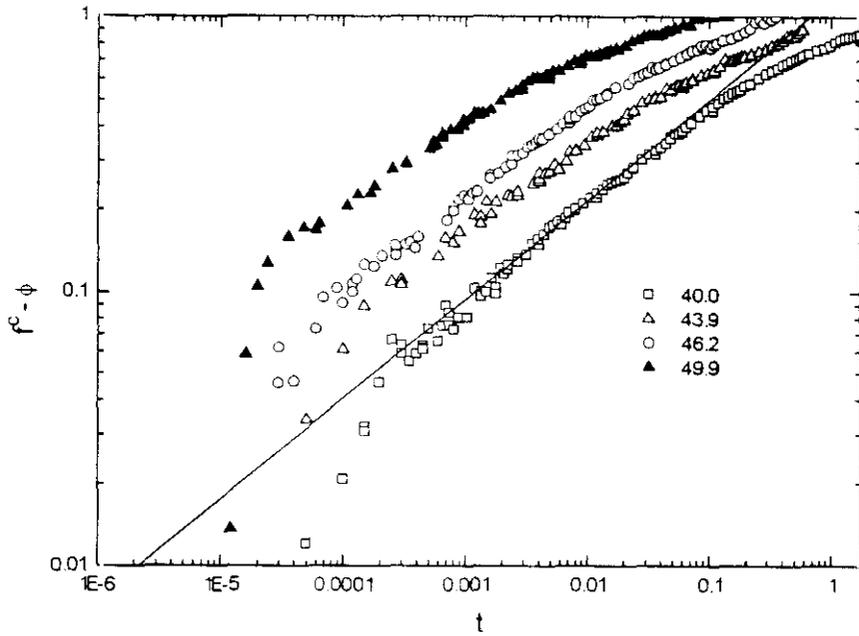


Figura 6.18. Representación de $\lg(f^c - \phi)$ vs. $\lg t$ para el PVAc (parte superior) y la mezcla (parte inferior) donde se observa el comportamiento von Schweidler a tiempos cortos con $b=0.39$ y 0.36 respectivamente (tramo rectilíneo),

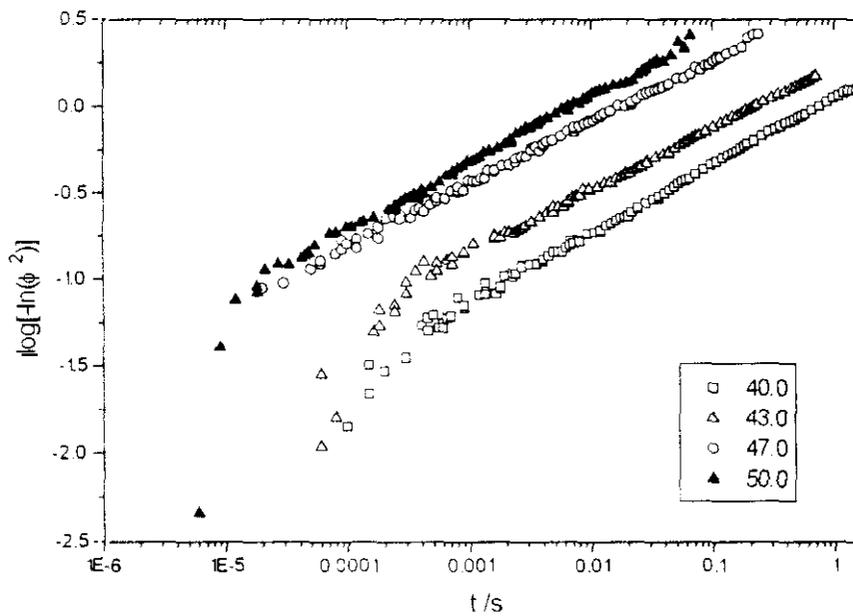
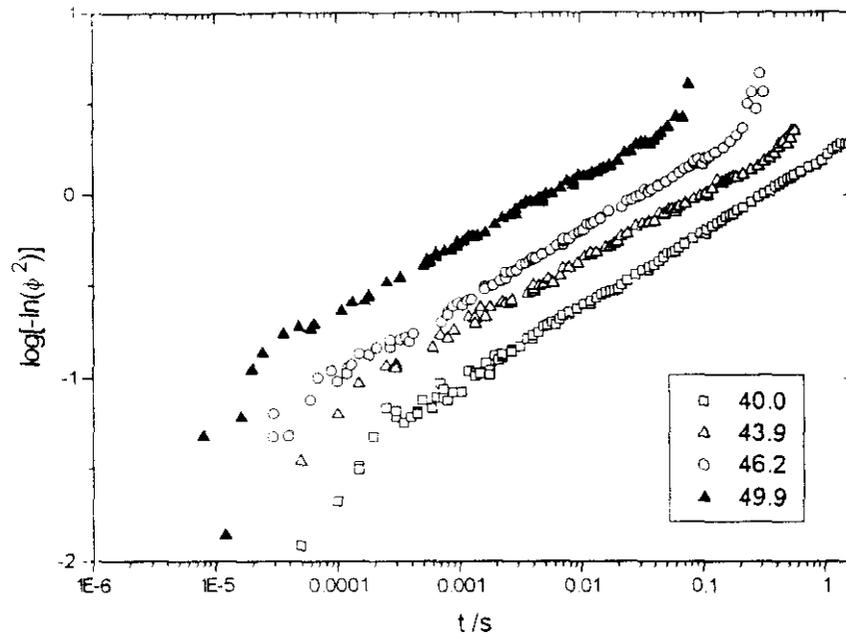


Figura 6.19. Comportamiento KWW linealizado de los datos de la función de correlación para el PVAc (parte superior) y la mezcla (parte inferior)

La Figura 6.20 muestra los resultados experimentales obtenidos en el capítulo anterior (Figura 5.14 y 5.15); asimismo se muestran rectas cuyas pendientes son los valores $-a$ obtenidos anteriormente, así como los que mejor se ajustan a los resultados experimentales, que conducen a $a=0.23\pm 0.03$ para el PVAc y $a=0.19\pm 0.01$ para la mezcla. Como puede observarse existe un notable grado de concordancia entre el comportamiento de los resultados experimentales de E'' y el predicho a partir de los datos de DLS en la zona de relajación α .

Por otro lado, la zona de bajas frecuencias de la relajación α ha de mostrar un comportamiento de la susceptibilidad correspondiente al de un ruido blanco en el caso de χ'' ; esto significa que una representación de $\lg E''$ vs. $\lg(\omega a_\tau)$ debería ser una recta de pendiente unidad.³¹ Como puede verse en la Figura 6.20, el comportamiento obtenido por DMTA es muy próximo al predicho, si bien la pendiente es algo menor; este comportamiento sería compatible con el hecho de que en el intervalo experimental correspondiente a $\lg(\omega a_\tau)=0$ hubiera un solapamiento entre el comportamiento KWW y el exponencial descritos en la Figura 6.17. Un solapamiento de la transición α con otra transición lenta (zona terminal) ha sido descrito por Alegría y col.⁵⁸

La MCT predice que las frecuencias a las que se encuentran los máximos de las curvas $E''(\omega)$ vs. ωa_τ se comportan como

$$\omega'_{\text{máx}} \sim |T_c - T|^\gamma \quad (6,53)$$

donde $\gamma = 1/(2a) + 1/(2b)$. Las Figuras 6.21 y 6.22 muestra el comportamiento de $\omega'_{\text{máx}}$ vs. T para los datos obtenidos mediante la técnica de DMTA, y a las temperaturas en que el intervalo experimental de frecuencias incluye el máximo de E'' vs. ω . (Figuras 5.11 y 5.13). Como puede observarse el comportamiento rectilíneo se confirma dentro del pequeño intervalo de temperatura estudiado; la intersección $\omega'_{\text{máx}}=0$ proporciona el valor de la temperatura crítica T_c predicha por la MCT. La MCT predice que $T_c > T_g$, siendo T_g la temperatura de transición vítrea calorimétrica, que está de acuerdo con algunos de los resultados de la bibliografía^{32,33,50} aunque recientemente Halalay y Nelson³¹ han encontrado $T_c < T_g$

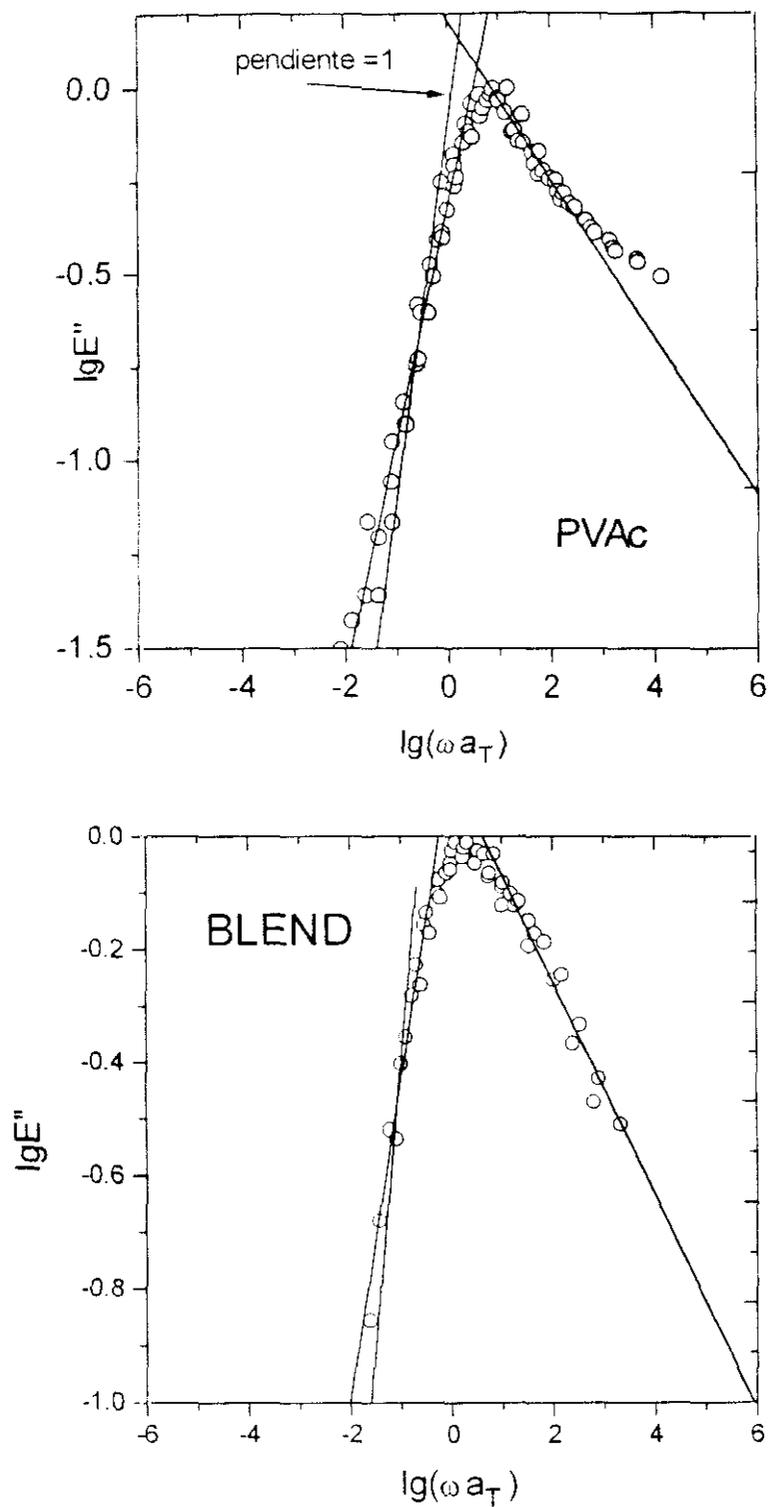


Figura 6.20. Representación del módulo complejo viscoelástico según $\lg E''$ vs. $\lg(\omega a_T)$. El comportamiento potencial de la zona de alta y baja frecuencia está predicho por la MCT (líneas continuas), La línea punteada representa una pendiente unidad.

para el sistema LiCl+H₂O. La Figura 6.21 muestra que incluso variaciones en γ totalmente fuera de la incertidumbre experimental no conducen a valores de T_c superiores a T_g .

Una primera hipótesis para explicar el comportamiento anterior podría ser que, dado que el tamaño de las muestras de DMTA o de DLS es considerablemente mayor que el usado en DSC, los polímeros estuvieran algo plastificados por una eliminación insuficiente del disolvente. Hay, sin embargo, dos datos que no están de acuerdo con dicha hipótesis. Por un lado, y como se ha puesto de manifiesto, la T_g obtenida del máximo de E'' vs. ω para frecuencias bajas está en razonable acuerdo con el valor de DSC, al igual que el obtenido por una técnica independiente como es la medida de pVT (ver Capítulo 3. Ecuación de Estado). Por otro lado, cuando se representa el tiempo de relajación característico de la transición α , τ_α , obtenido a partir del análisis de las funciones de correlación mediante el método de transformada de Laplace ($\tau_\alpha = \langle \tau \rangle$ en Tabla 6.1), se obtiene el comportamiento de la Figura 6.23. Como es de esperar τ_α aumenta considerablemente a medida que $T \rightarrow T_c$, siendo concordantes con los valores de T_c obtenidos en las Figuras 6.21 y 6.22. Esto indica que, por un lado, los resultados de DMTA parecen consistentes con los de DSC, y por otro lado los de DLS son concordantes con los valores de T_c , obtenidos a partir de DMTA. Hasta donde sabemos, las predicciones de la MCT han sido contrastadas con datos de polímeros sólo de relajación dieléctrica,^{44,45,59} encontrando $T_c > T_g$ en los tres polímeros estudiados, en el caso del poli(propilenglicol) los datos de DLS no han sido utilizados para calcular T_c . Una comprobación más rigurosa hubiera necesitado medidas dinámico-mecánicas en un intervalo de frecuencias mayor que el que permite la técnica experimental disponible a fin de tener mayor número de puntos en las Figuras 6.21 y 6.22.

Considerando los valores de T_c obtenidos, todas las medidas realizadas mediante DLS corresponden a $T > T_c$, de manera que, de acuerdo con la MCT, a tiempos cortos la función de correlación debería comportarse de acuerdo con la ec.(6,47), y por tanto, vendría caracterizada por el exponente a . Utilizando los

mismos valores de f^c obtenidos anteriormente hemos representado $\phi(t)-f^c$ vs. t , con los resultados de la Figura 6.24; como puede observarse los datos se convierten en una única curva en un intervalo de dos décadas en t (excepto a la temperatura más alta). Las rectas que ajustan los datos a tiempos cortos, tienen pendientes que conducen a los valores $a=0.28\pm 0.04$ para PVAc y $a=0.23\pm 0.04$ para la mezcla, que coinciden, dentro del intervalo de incertidumbre, con los valores obtenidos a partir de los datos de E'' , lo que confirma la coherencia de los resultados obtenidos mediante las dos técnicas. El ajuste de los datos de $\phi(t)$ a una curva maestra se ve más claramente cuando se representa $\phi - f^c$ vs. (t/τ_β) , con $\tau_\beta = \langle \tau \rangle$ obtenido con igual procedimiento que τ_α , como se ve en la Figura 6.24.

La MCT predice que τ_β debe crecer rápidamente a medida que $(T - T_c) \rightarrow 0$; la Figura 6.23 muestra que τ_β aumenta rápidamente a medida que $T \rightarrow T_c$, con un valor de T_c consistente con el obtenido a partir de las Figuras 6.21 y 6.22, y con el comportamiento de τ_α .

En principio, y una vez caracterizada la transición rápida mediante la técnica DLS, cabe la opción de comprobar si el comportamiento de E'' en la región sub- T_g se adecúa a las predicciones de la MCT. Una inspección de la Figura 5. pone de manifiesto que sólo las isoterms de más baja temperatura, y por lo tanto, correspondientes a $T < T_c$, podrían corresponde a frecuencias suficientemente alejadas del máximo de la relajación α . Sin embargo, como pone de manifiesto la Figura 6.26 no es posible construir una curva maestra que cubra la zona de la relajación β , y sólo se ve la zona del mínimo que separa la relajación α de la más rápida. Puesto que $T < T_c$, en la zona de frecuencias bajas ($\omega > \omega_{\min}$ Figura 6.26) la MCT predice $E''(\omega) \sim \omega$, mientras que los datos de frecuencia alta en la Figura 6.26, si se ajustan a una recta corresponderían a una pendiente 0.08, muy alejada de la teórica que sería 1. Götze y Sjögren⁴⁵ han comparado las predicciones de la MCT para la relajación β con los datos de relajación dieléctrica de Ishida y col.⁶⁰ para el PVAc a -61°C . La transición β aparece claramente a temperaturas próximas a -100°C y frecuencia de $\cong 0.3\text{Hz}$ mediante DMTA.

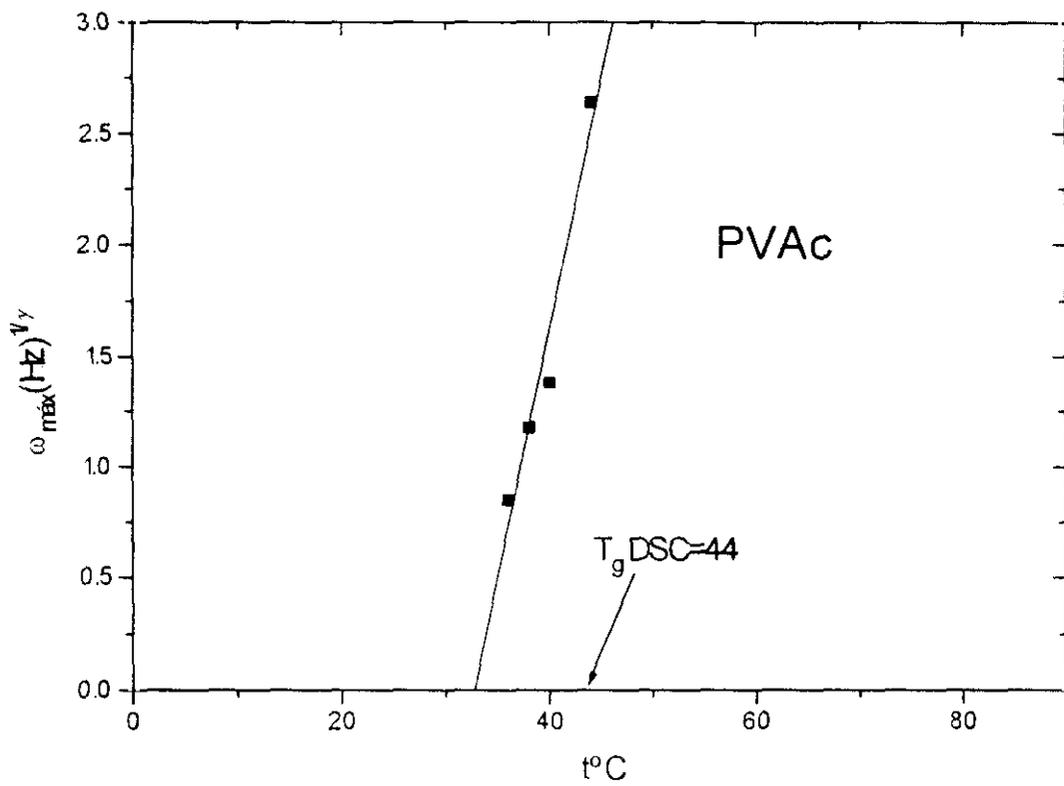


Figura 6.21. Comportamiento de $\omega'_{máx}$ vs. T a partir de los datos de DMTA obtenidos en el capítulo anterior de la relajación α .

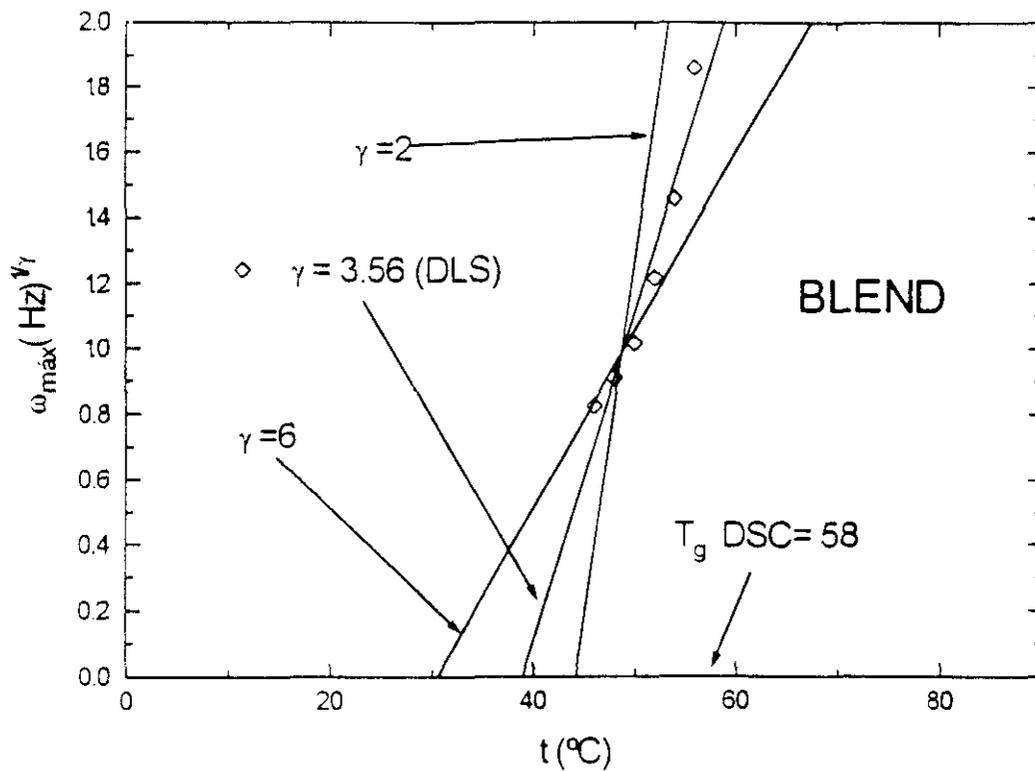


Figura 6.22. Comportamiento de $\omega'_{\max}{}^{\gamma}$ vs. T a partir de los datos de DMTA obtenidos en el capítulo anterior de la relajación α .

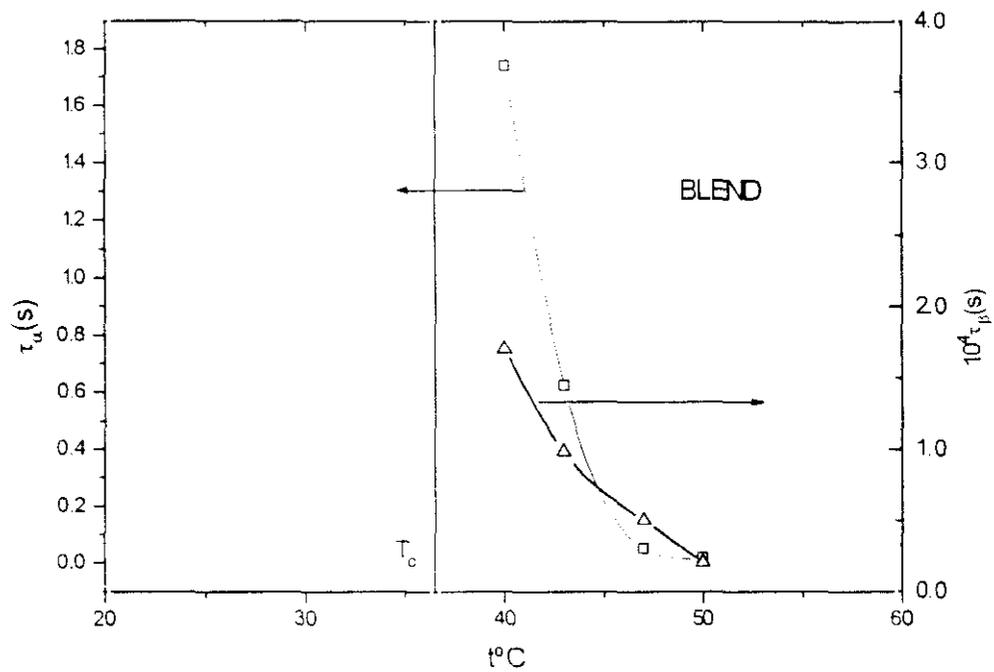
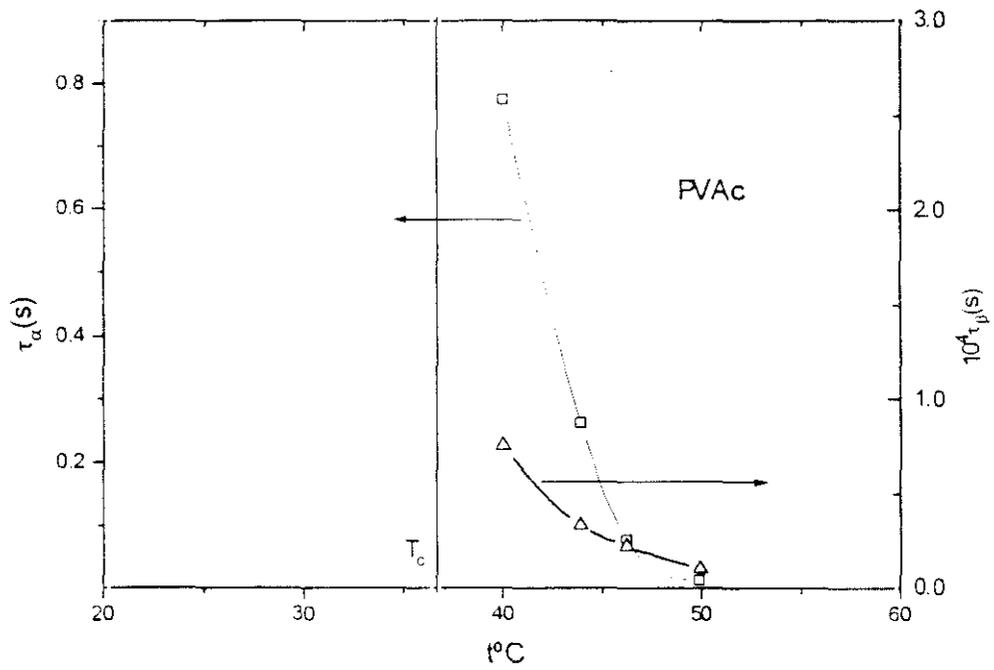


Figura 6.23. Tiempos de relajación característicos de la transición α , τ_α y de la β' , τ_β obtenidos por el análisis del espectro de retardo de la función de correlación obtenida por DLS.

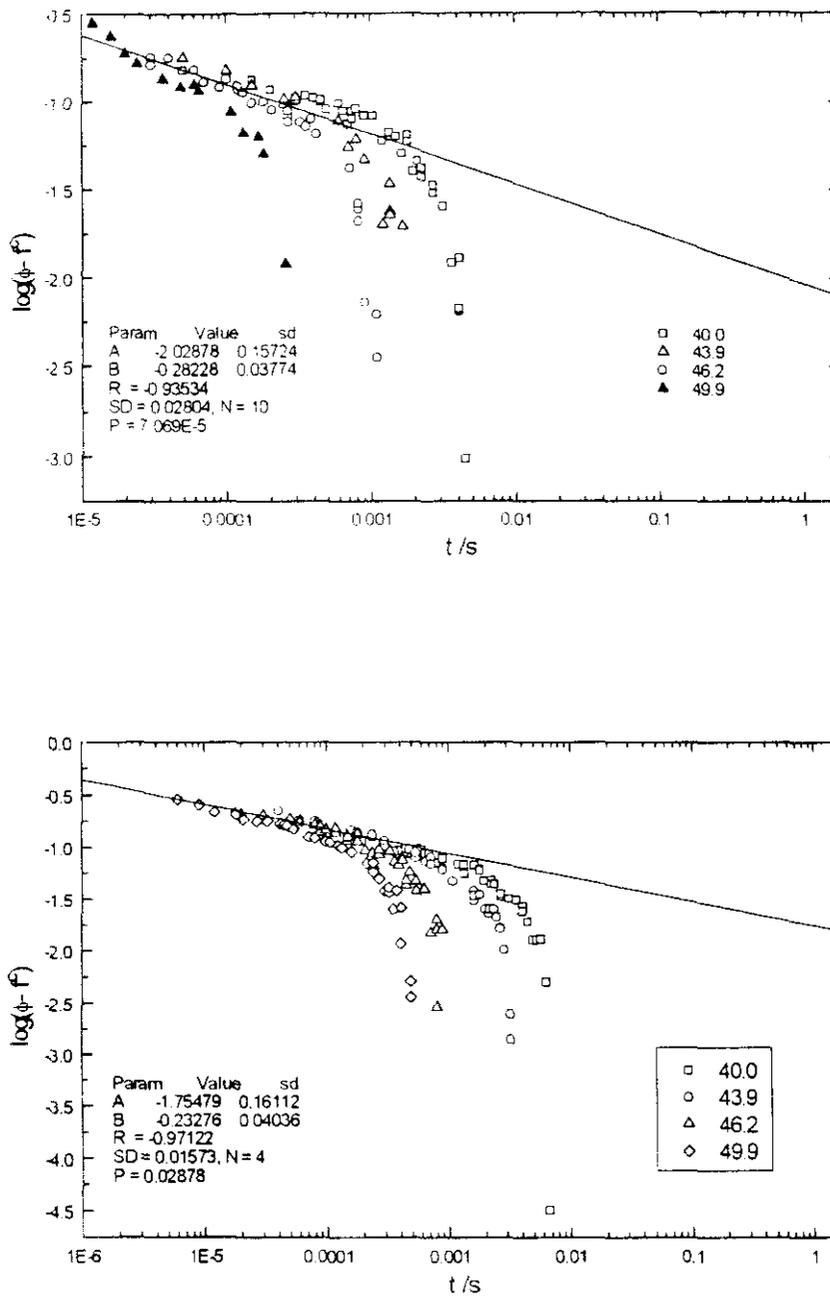


Figura 6.24. Representación de $\phi(t) - f^c$ vs. t , observándose el comportamiento potencial a tiempos cortos predicho por MCT.

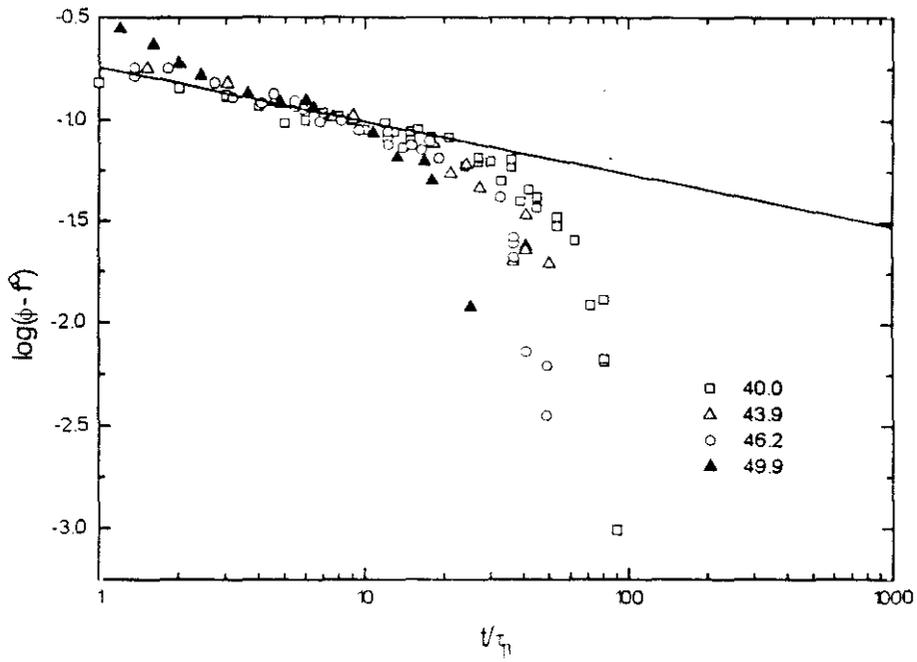


Figura 6.24. Representación de $\phi(t)$ vs. t/τ_β para el PVAc.

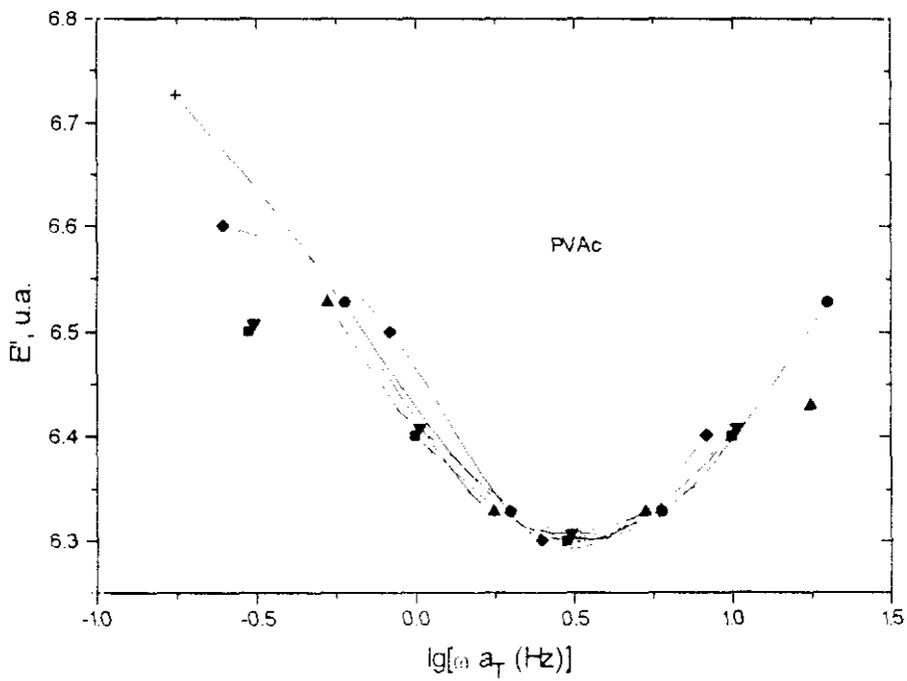


Figura 6.25. Curva maestra de la relajación β , considerando la temperatura de referencia de -9°C .

En dieléctrico el pico de la transición β se desplaza hacia temperaturas bajas a medida que disminuye la frecuencia, situándose por debajo de -100°C a 0.1Hz , mientras que está a -70°C a 5kHz .⁶¹ El acuerdo entre el comportamiento de los datos de dieléctrico y el predicho por la MCT para la relajación β , y la aparente concordancia entre las relajaciones β medidas por dieléctrico y DMTA conduce a pensar que la relajación β' medida por DMTA no corresponde a una predicción de la MCT. En este sentido conviene resaltar que en varios casos poli(propilenglicol)⁶² cis-poli(isopreno)⁶³, los espectros dieléctricos revelan que la transición α está formada por dos picos, si bien en ambos casos el nuevo pico llamado α' , aparece a frecuencias inferiores al del pico α , y además viene caracterizado por un valor mayor del parámetro β de KWW, es decir es un pico más estrecho que el pico α , mientras que en los resultados de DMTA del capítulo precedente parece ocurrir lo contrario. El desdoblamiento $\alpha - \alpha'$ ha sido explicado recientemente por Fuchs y col.⁶⁴ en base a ciertas mejoras introducidas en la resolución de la ec.(6,22).

BIBLIOGRAFÍA

- 1 N. Wiener, *Acta Math*, 1930, **55**, 117.
- 2 A.J. Khinchine, *Math. Ann*, 1934, **109**, 604.
- 3 G.D. Patterson en "Dynamic Light Scattering" Ed. R. Pecora, Plenum, New York, 1985.
- 4 G.D. Patterson y A. Muñoz-Rojas, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1987, **38**, 191.
- 5 G.D. Patterson, P.K. Jue y J.R. Stevens. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1990, **28**, 481.
- 6 D. Caroline. *Anales de Química*. 1990, p.823.
- 7 B.J. Berne y R. Pecora, "Dynamic Light Scattering". Wiley, N.Y. 1976
- 8 G. Meier en "Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses". Proceedings, Bielefeld, Springer-Verlag 1985
- 9 L. Giebel, G. Meier, G. Fytas y E.W. Fischer. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1992, **30**, 1291.
- 10 I. Alig, F. Stieber, S. Wartewig y G. Fytas. *Polymer*. 1988, **29**, 975.
- 11 D. Boese, B. Momper, G. Meier, F. Kremer, J.U. Hagenah y E.W. Fischer. *Macromolecules*, 1989, **22**, 4416.
- 12 W. Burchard, *Chimia*. 1985, **39**, 10.
- 13 Y.H. Lin y C.H. Wang, *J. Chem. Phys.* 1979, **70**, 681.
- 14 C.H. Wang, G. Fytas y E.W. Fisher. *J. Chem. Phys.* 1985, **82**, 4332.
- 15 C.H. Wang, G. Fytas, D. Lidge y Th. Dorfmueller. *Macromolecules*, 1981, **14**, 1363.
- 16 G. Meier, J.U. Hagenah, C.H. Wang, G. Fytas y E.W. Fischer. *Polymer*. 1987, **28**, 1640.
- 17 S.W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.* 1982, **27**, 213. Ídem pág 229.
- 18 J. Tribone, A.M. Jamieson y R. Simha, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1984, **71**, 231.
- 19 T.L. Yu, K. Devanand, A.M. Jamieson y R. Simha, *Polymer*, 1991, **32**, 1928.
- 20 C.P. Lindsey, G.D. Patterson y J.R. Stevens, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1979, **17**, 1547.
- 21 W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky y W.T. Vetterling. "Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing". Cambridge Univ. Press. 1989.
- 22 G. Fytas, C.H. Wang, D. Lidge y Th. Dorfmueller. *J. Chem. Phys.* 1981, **75**, 4247.
- 23 G. Meier, G. Fytas y Th. Dorfmueller. *Macromolecules*, 1984, **17**, 957.
- 24 G. Fytas, A. Patkowski, G. Meier y Th. Dorfmueller. *Macromolecules*, 1982, **15**, 870.
- 25 G. Fytas, A. Patkowski, G. Meier y Th. Dorfmueller. *J. Chem. Phys.* 1984, **80**, 2214.
- 26 G. Fytas, C.H. Wang, G. Meier y E.W. Fisher. *Macromolecules*, 1983, **18**, 1492.
- 27 G. Fytas en "Physical Optics of Dynamic Phenomena and Processes in Macromolecular Systems" Ed. B. Sedlacek, Walter de Gruyter and Co., Berlin, 1984.
- 28 G. Fytas, *Macromolecules* 1989, **22**, 211.
- 29 M.L. Williams, R.F. Landel y J.D. Ferry. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **77**, 3701.
- 30 G. Fytas, C.H. Wang, G. Meier y E.W. Fischer, *Macromolecules* 1985, **18**, 1492.
- 31 I.C. Halalay y K.A. Nelson, *J. Chem. Phys.* 1992, **97**, 3557.
- 32 G. Li, W.M. Du, X.K. Chen, H.Z. Cummins, *Phys. Rev. A.* 1992, **45**, 3867
- 33 W. Götze, L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.* 1992, **55**, 241.

- 34 E. Leutheusser, *Phys. Rev. A* 1984, **29**, 2765.
- 35 U. Bengtzelius, W. Götze, y A. Sjölander. *J. Phys. C* 1984, **19**, 5915.
- 36 W. Götze, *Z. Phys. B* 1987, **56**, 139.
- 37 W. Götze, L. Sjögren, *Z. Phys. B* 1987, **65**, 415.
- 38 W. Götze, L. Sjögren, *J. Phys. C* 1988, **21**, 3407.
- 39 W. Götze, A. Latz, *J. Phys. Condensed Matter*, 1989, **1**, 4169
- 40 W. Götze, L. Sjögren, *J. Phys. Condensed Matter*, 1989, **1**, 4183, 4203.
- 41 L. Sjögren, *Z. Phys. B*, 1990, **79**, 5.
- 42 W. Götze, *J. Phys. Condensed Matter*, 1990, **2**, 8485.
- 43 J. Bosse, *Nuovo Cimento* 1990, **12D**, 481.
- 44 L. Sjögren, W. Götze. *J. Non-Crystall. Solids* 1991, **131-133**, 153.
- 45 W. Götze, L. Sjögren. *J. Non-Crystall. Solids* 1991, **131-133**, 161.
- 46 E. Bartsch, O. Debus, F. Fujara, M. Kiebel, W. Petry, H. Sillescu, J. H. Magill. *Physica B* 1992, **180 y 181**, 808.
- 47 B. Kim, *Phys. Rev. A*. 1992, **46**, 1992.
- 48 N. J. Tao, G. Li, H. Z. Cummins, *Phys. Rev. A* 1991, **43**, 5815.
- 49 N. J. Tao, G. Li, H. Z. Cummins, *Phys. Rev. Lett.* 1991, **66**, 1334.
- 50 G. Li, W. M. Du, A. Sakai, H. Z. Cummins, *Phys. Rev. A*. 1992, **46**, 3345.
- 51 W. Götze y L. Sjögren, *J. Phys. C* 1987, **20**, 879.
- 52 P. Taborek, R. N. Kleiman y D. J. Bishop. *Phys. Rev. B*. 1986, **34**, 1835.
- 53 C. Angell, *Phys. Chem. Solids*. 1988, **49**, 863.
- 54 U. Bengtzelius. *Phys. Rev. A*. 1986, **34**, 5059.
- 55 G. Wahnström, *Phys. Rev. A*. 1991, **44**, 3752.
- 56 D. L. Sidebottom, R. Bergman, L. Börjesson y L. M. Torell, *Phys. Rev. Lett.* 1992, **68**, 3587.
- 57 D. McQuarrie, "Statistical Mechanics", Harper & Row, N. Y. 1973.
- 58 A. Alegría, E. Macho y J. Colmenero. *Macromolecules*, 1991, **24**, 5196.
- 59 L. Sjögren, *J. Phys. Condens. Matter*, 1991.
- 60 Y. Ishida, M. Matsuo, K. Yamafuji, *Kolloid Z.*, 1962, **180**, 108.
- 61 G. D. Smith, F. Lin, R. W. Devehaux, R. H. Boyd *Macromolecules*, 1992, **25**, 703
- 62 Y. Fu, K. Pathmanathan, J. R. Stevens *J. Chem. Phys.* 1991, **94**, 6323.
- 63 Y. Imanishi, K. Adachi, T. Kotaxa, *J. Chem. Phys* 1988, **89**, 7585.
- 64 M. Fuchs, W. Götze, I. Hofacker, A. Latz, *J. Phys: Conds. Matter* 1991, **3**, 5047.

Capítulo 7

RESUMEN Y CONCLUSIONES

RESUMEN Y CONCLUSIONES

- 1.** Se ha llevado a cabo la caracterización termodinámica de los sistemas binarios polímero-disolvente y del sistema ternario polímero 1 + polímero 2 + disolvente mediante medidas de presión de vapor utilizando una técnica de tipo estático.
- 2.** Se ha desarrollado una expresión para comprobar la consistencia termodinámica de los resultados.
- 3.** Los resultados han sido discutidos en base a un modelo de red con huecos, poniéndose de manifiesto que sólo la inclusión de los enlaces de hidrógeno en el modelo permite una correcta descripción de los resultados experimentales.
- 4.** Se ha estudiado la ecuación de estado (p-V-T-x) del polímero P4HS y de una mezcla compatible de composición 50% en peso, tanto en la región vítrea como en la fundida.
- 5.** El modelo de red con huecos conduce a parámetros de interacción compatibles con los obtenidos por presión de vapor. La influencia de la inclusión de enlaces de hidrógeno en el modelo es despreciable. Los resultados de la región vítrea son compatibles con los valores de la relación de Debye-Prigogine superiores a la unidad.
- 6.** Se ha determinado la dependencia de la temperatura de transición vítrea T_g con la composición del blend, utilizando dos pesos moleculares distintos para el P4HS (1500 y 5100), y dos disolventes a partir de los cuales se han precipitado (*casting*): acetona y tetrahidrofurano

7. Los resultados de la T_g en función de la composición de las mezclas compatibles han sido descritos mediante diversas ecuaciones que derivan de modelos de red rígida, si bien es preciso utilizar hasta tres parámetros ajustables.
8. Los resultados del módulo viscoelástico de pérdida E'' ponen de manifiesto la existencia de una transición rápida que solapa en la zona de alta frecuencia con la transición vídrio-caucho α .
9. La relajación de la transición α puede ser descrita mediante una función exponencial recortada KWW sólo en la zona de frecuencias bajas. Al menos dos funciones KWW son precisas para describir todo el intervalo de frecuencias medido.
10. Hemos utilizado la técnica de Espectroscopía de Correlación Fotónica para estudiar la dinámica de la relajación en la transición vítrea del polímero PVAc o de una mezcla compatible.
11. La función de correlación obtenida no puede describirse mediante una única función KWW, poniéndose de manifiesto una transición rápida a tiempos menores que la transición α . El análisis de los resultados en base al espectro de retardo conduce también a la existencia de una transición más rápida que la α .
12. La variación de los tiempos de relajación de ambas transiciones con la temperatura responde a un comportamiento tipo Arrhenius, si bien en el caso de la transición α ello es debido al pequeño intervalo de temperaturas medido.
13. Cuando se analizan los resultados obtenidos mediante ambas técnicas a la luz de las predicciones de la Teoría de Acoplamiento de Modos, se observa que los resultados obtenidos son coherentes entre sí y con la teoría. Sólo en el signo de la diferencia entre la temperatura de transición vítrea y la crítica que

predice la teoría ($T_g - T_c$) hay discrepancias, siendo las mismas iguales en el PVAc y en la mezcla compatible.

Apéndice A
LA TRANSICIÓN VÍTREA

LA TRANSICIÓN VÍTREA

Cristalización frente a formación de vidrio

Comencemos con un experimento consistente en enfriar un vapor hasta que condensa en líquido, y después, por enfriamiento adicional, le dejamos que solidifique. La Figura A.1 muestra este proceso de forma esquemática en un diagrama V vs. T . Esta figura debe ser leída de derecha a izquierda que es la dirección en que aumenta el tiempo en este experimento. Una discontinuidad o un cambio de pendiente apreciable marca un cambio de fase provocado por la disminución de temperatura. El primero tiene lugar cuando el gas condensa en líquido a la temperatura T_b ; cuando la temperatura ha disminuído suficientemente tiene lugar la transición líquido - sólido, persistiendo éste hasta $T = 0$. La solidificación puede tener lugar de dos formas distintas:

a) de forma discontinua, formando un sólido cristalino (trayectoria 1 en Figura A.1),

b) de forma continua, para dar lugar a un vidrio (trayectoria 2 en Figura A.1).

En general, si la velocidad de enfriamiento es suficientemente lenta, la ruta seguida en la solidificación es la 1, pero con enfriamientos suficientemente rápidos se encuentra que la mayor parte de los materiales pueden seguir la trayectoria 2, en la que la temperatura de fusión T_f se sobrepasa y la fase líquida persiste hasta llegar a la temperatura T_g , en un entorno de la cual tiene lugar la transición líquido-vidrio; en ese intervalo de temperatura alrededor de la temperatura de transición vítrea la pendiente de la curva V vs. T cambia hacia valores menores, consistentes con un coeficiente de expansión térmica pequeño típico de los sólidos.

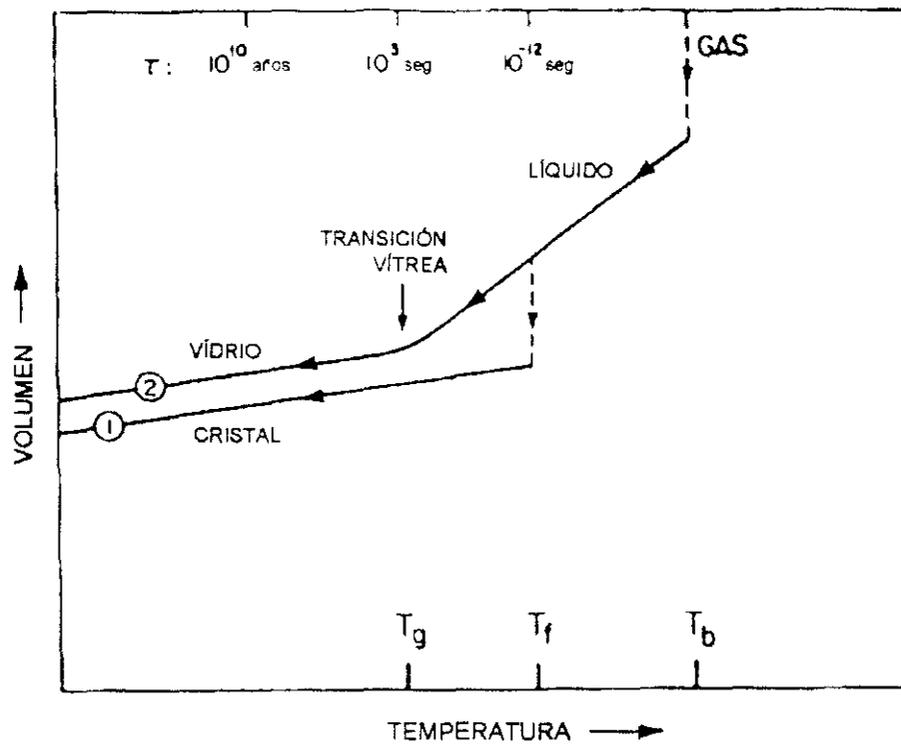


Figura A.1. Los dos caminos generales de enfriamiento por los cuales un conjunto de átomos puede condensar en el estado sólido. La ruta ① es la cristalina mientras que la ② es la correspondiente al estado amorfo.

Las diferencias fundamentales entre vidrios y sólidos cristalinos surgen de sus respectivas estructuras a nivel microscópico. En los cristales existe una red con simetría traslacional de largo alcance, mientras que en los sólidos amorfos dicha simetría no existe, al menos a largo alcance. Por otro lado, la estructura desordenada de los líquidos relaja con el tiempo, dando lugar a coeficientes de difusión varios órdenes de magnitud mayores que en los sólidos, lo que da lugar al flujo viscoso en los líquidos frente a la respuesta elástica de los sólidos. A medida que el líquido se subenfía (trayectoria 2, $T_g < T < T_f$) la relajación estructural del líquido se hace más y más lenta y su viscosidad η aumenta muy rápidamente hasta que la estructura desordenada parece congelada (al menos en el orden de tiempos de los experimentos). El estado vítreo resultante exhibe propiedades mecánicas características de los sólidos cristalinos.

Alguna fenomenología asociada a la transición vítrea

Las Figuras A.2 a A.4 nos servirán para ilustrar el comportamiento de los sistemas en las proximidades de la transición líquido-vidrio.

La Figura A.2 muestra la entalpía H (relativa a H a 0 K) para el *o*-terfenilo. Supongamos que el líquido se encuentra en equilibrio térmico en el punto A y que se enfría suficientemente rápido como para que no cristalice, con lo que se comportará como un líquido en equilibrio térmico a lo largo de la curva BQC'. Una medida de H medida entre T_g y T_m a lo largo de dicha curva es reproducible e independiente de la historia térmica del material siempre que se deje suficiente tiempo para llegar al equilibrio térmico; en este sentido la línea C''CC'QB se suele denominar *línea de equilibrio para el líquido metaestable*.

A medida que el líquido se enfría por debajo de T_m , se observa que la viscosidad aumenta, y en C', a T_g , H se desvía de la curva BQC' y comienza a seguir la curva C'F'F. La línea F'F es prácticamente paralela a la línea del cristal, ED. En T_g no se produce ninguna discontinuidad, sino un cambio continuo de pendiente a lo largo de un intervalo de temperaturas alrededor de T_g .

La transición vítrea es un fenómeno puramente cinético, como lo ilustra el hecho de que si el material se enfriara a una velocidad menor, el líquido hubiera continuado en la línea de equilibrio hasta el punto C, después de lo cual hubiera seguido la trayectoria CR, de forma que T_g es menor cuanto menor es la velocidad de enfriamiento. Lo mismo se observa en la Figura A.4.

Desde el punto de vista microscópico lo que ocurre en la transición vítrea es que, *en la escala de tiempos del experimento*, los grados de libertad traslacionales y rotacionales que contribuyen al flujo viscoso quedan congelados.

En una descripción muy idealizada, la razón del cambio de pendiente en el punto C' es la misma de la diferencia de pendiente entre C'B y ED: a $T < T_g$ sólo existen vibraciones en la red del sólido desordenado (en la escala de tiempos del experimento), mientras que en $T > T_g$ existen también cambios configuracionales en

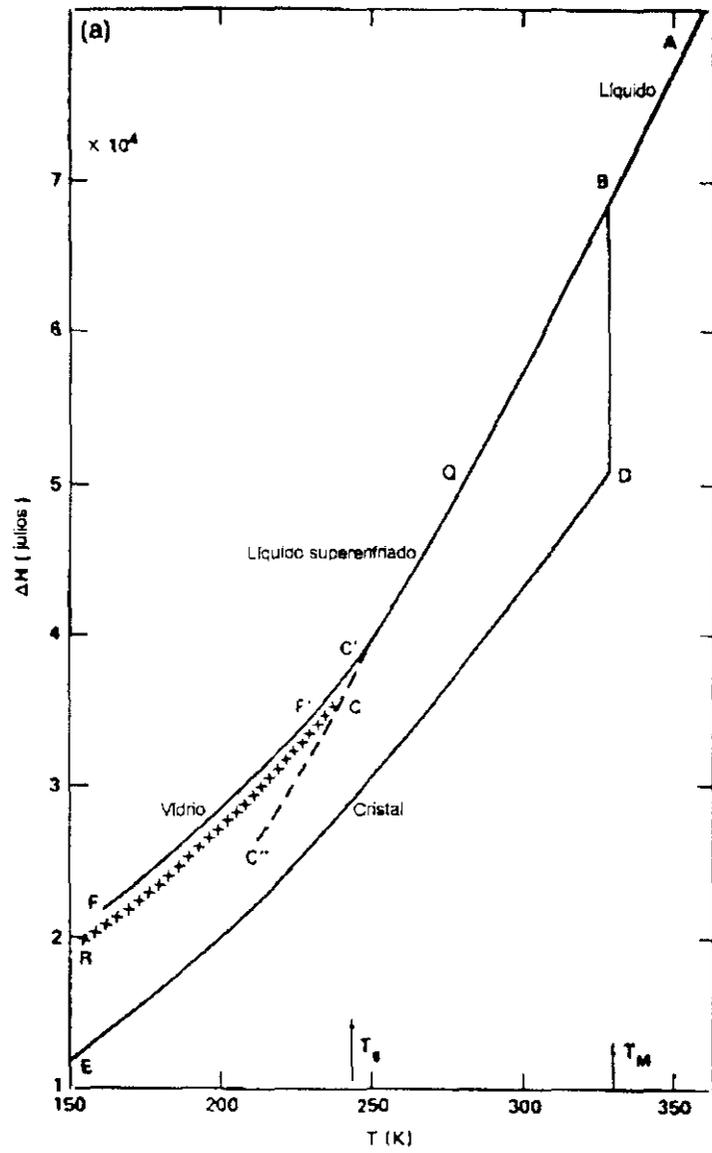


Figura A.2. Entalpía del *o*-terfenilo en función de la temperatura.¹

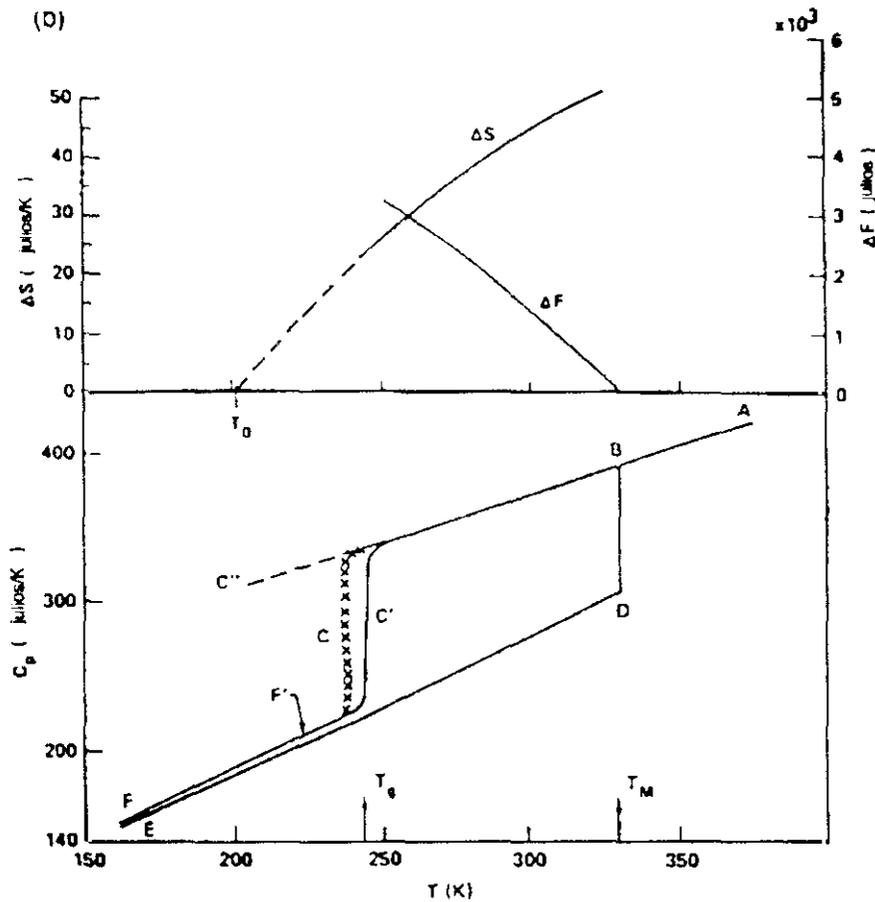


Figura A.3. Propiedades Termodinámicas del *o*-terfenilo líquido, en estado vítreo y cristalino. Entropía (ΔS), energía libre (ΔF) y calor específico a presión constante C_p .¹

el líquido (como veremos después también existen diversas relajaciones por debajo de T_g , de hecho el vidrio fluye en escalas de tiempo suficientemente grandes). Si uno mantiene la temperatura constante en el punto F' , la entalpía disminuiría muy lentamente a lo largo del tiempo a medida que el "fluido congelado" tratara de aproximarse a la curva de equilibrio. Otro aspecto que puede observarse es que la pendiente de FF' es algo mayor que la de ED , de manera que el calor específico del vidrio es algo mayor que el del cristal.

La Figura A.3 muestra $C_p = (\partial H/\partial T)_p$, poniéndose de manifiesto que el cambio de pendiente que se observaba en $H(T)$ se convierte aquí en un cambio muy rápido en C_p ; lo mismo ocurre en $\alpha = -(\partial V/\partial T)_p/V$ en la Figura A.4. Estos cambios, que no implican discontinuidad en C_p ni en α , y que tienen lugar en un intervalo de T alrededor de T_g que depende de la velocidad de enfriamiento proporcionan uno de los

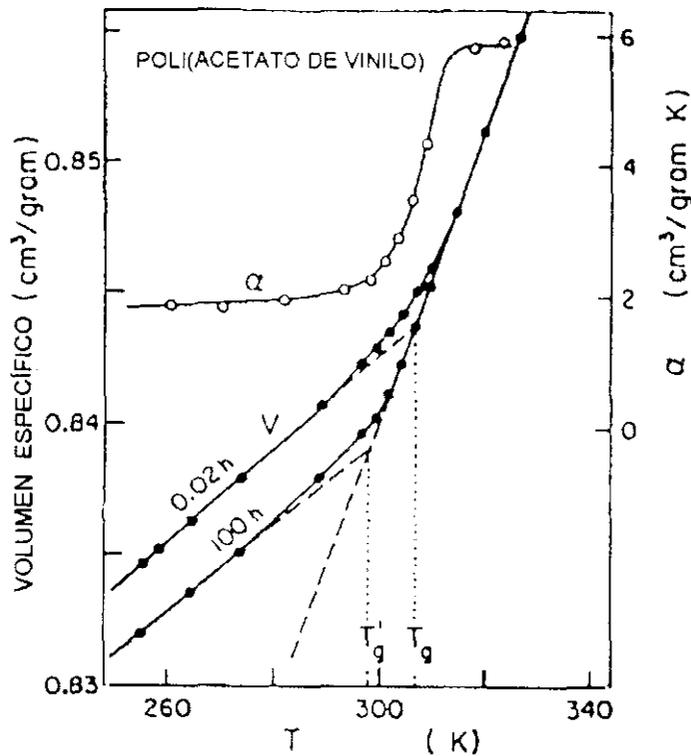


Figura A.4. Curvas de enfriamiento del volumen vs. temperatura del PVAc cerca de T_g y con dos velocidades de enfriamiento diferentes: 0.02 y 100 horas. α es el coeficiente de expansión térmica.²

métodos más frecuentemente utilizados para determinar T_g . Las curvas C_p o α vs. T de la Figura A.3 corresponden al proceso de enfriamiento; si posteriormente se sigue un proceso de calentamiento del vidrio, se obtendrían curvas C_p o α vs. T completamente distintas debido al carácter cinético de la transición vítrea.

La Figura A.3 muestra también la variación de entropía del líquido subenfriado en términos de la diferencia $\Delta S = S_{\text{liq}} - S_{\text{crist}}$, es decir, la diferencia entre las entropías del líquido y el cristal para $T < T_m$. Puede observarse que ΔS disminuye con T como consecuencia de que C_p del líquido (y por lo tanto dS/dT) es mayor que la del cristal. Un aspecto importante relacionado con la Figura A.3 es la zona de línea a trazos. Imaginemos que pudiéramos realizar el enfriamiento de forma arbitrariamente lenta (y que la barrera de cristalización pudiera hacerse arbitrariamente grande), de esta forma podríamos esperar desplazar T_g hacia valores cada vez menores, la aparente extrapolación de ΔS a cero para $T > 0$ impondría un límite al desplazamiento de T_g ya que la existencia de una fase amorfa con entropía

inferior a la del sólido cristalino correspondiente no parece plausible, dado que las contribuciones vibracionales a S deben ser aproximadamente iguales en el vidrio y en el cristal, por lo que ΔS debe ser aproximadamente igual a la entropía configuracional. Si las contribuciones vibracional y configuracional no están acopladas (lo que parece razonable debido a la gran diferencia de escalas de tiempo en fluidos viscosos), la Figura A.3 implicaría que la contribución configuracional a S se anularía muy por encima de 0 K , lo que no estaría de acuerdo con la tercera ley de la Termodinámica; en este sentido podría decirse que aspectos termodinámicos limitan los factores cinéticos de la transición vítrea. La temperatura a la que $\Delta S = 0$ se denomina temperatura de Kauzmann.

Por último, la Figura A.3 muestra también $\Delta F = F_{\text{liq.}} - F_{\text{g.}}$. Puesto que la fase más estable tiene menor F , $\Delta F > 0$. ΔF aumenta al disminuir T , presumiblemente debido a que ΔS disminuye más rápidamente que H . Esta pérdida rápida de entropía indica que a temperaturas bajas se requieren excitaciones colectivas.

Para finalizar con el repaso del comportamiento fenomenológico en la transición vítrea la Figura A.5 muestra la viscosidad un sistema típico. A pesar de la enorme variación de η al pasar la transición, el comportamiento es cualitativamente análogo al visto para H , S o V : se observa un cambio en la pendiente de la curva al pasar por T_g ; asimismo, η varía más lentamente por debajo de T_g que por encima. La curva a trazos representa la extrapolación del líquido subenfriado; si se mantuviera constante la temperatura en el punto A, la h aumentaría lentamente hasta la del punto B a medida que el sistema evoluciona hasta el equilibrio térmico.

Anteriormente nos hemos referido al vidrio como un "líquido congelado", lo que aparentemente podría hacer esperar $\eta(T < T_g) = \infty$, sin embargo, no sólo es finita, sino que aumenta más lentamente que lo que correspondería a una extrapolación desde el fluido en equilibrio. Si definimos el tiempo de relajación $\tau = \eta / G$, siendo G , (el módulo de cizalla de alta frecuencia, aprox. $10^{10} - 10^{11} \text{ erg. cm}^{-3}$)

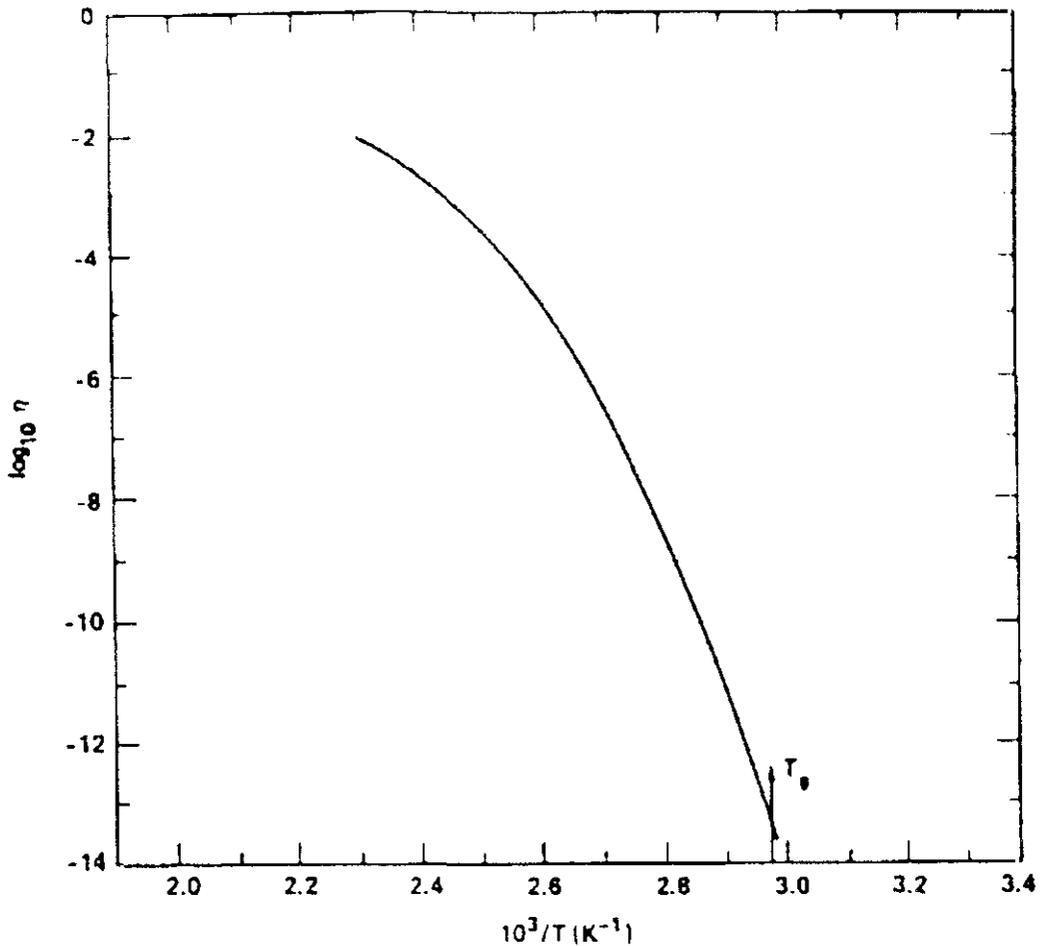


Figura A.5. Viscosidad η de la sal fundida $0.4 Ca(NO_3)_2-0.6 KNO_3$ en función del inverso de la temperatura.³

casi independiente de T , la transición vítrea tiene lugar cuando la escala de tiempos del experimento es mucho menor que τ , de forma que durante el mismo la estructura del vidrio prácticamente no cambia, de manera que podríamos decir que el vidrio relaja a estructura constante. Valores típicos de τ del orden de 10^3 s conducen a $\eta = 10^{13}$ poise.

Aunque hemos dicho que el comportamiento de η es análogo al de H , hay que tener en cuenta que a $T < T_g$ H está determinado por vibraciones de la red, mientras que η por movimientos difusivos, de forma que, desde el punto de vista microscópico, estaremos refiriendonos a fenómenos diferentes. Los resultados de η muestran claramente el carácter cinético de la transición vítrea, y permite considerar T_g como una temperatura que separa una región de relajación rápida de otra de

relajación muy lenta. Por debajo de la T_g el sistema todavía relaja hacia el equilibrio térmico pero con una escala de tiempos muy superior a la del experimento considerado. Esta congelación de estructura significa que el sistema no es capaz de explorar todo el espacio fásico uniformemente, y que por lo tanto hay una rotura de ergodicidad, al menos en la escala de tiempos del experimento.

La Figura A.6 muestra η vs. $1/T$ para varias sustancias, mostrando claramente que el comportamiento tipo Arrhenius no es el que se encuentra siempre. Los sistemas que siguen dicho comportamiento, los llamados "fuertemente vítreos" suelen presentar pequeñas variaciones en C_p , S y α y suelen ser sólidos con redes covalentes como SiO_2 o BeF_2 , mientras que sólidos iónicos u orgánicos suelen presentar fuertes curvaturas en η vs. $1/T$ y cambios grandes en las propiedades termodinámicas, y suelen denominarse materiales "débilmente vítreos". En los "fuertemente vítreos" la estructura de la red existe ya en el líquido y la dinámica se hace más lenta de forma continua a medida que disminuimos T con una barrera de activación prácticamente constante en todo el intervalo de T , lo que conduce de forma natural a un comportamiento Arrhenius. En materiales débilmente vítreos la curva sugiere un cambio cualitativo en la dinámica microscópica a una temperatura $T_0 > T_g$ a la que $\eta = 100$ poise, y por lo tanto $\tau \cong 10^{-9}$ s que es mucho menor que la duración de un experimento típico, y por ello en T_0 el sistema puede ser considerado como ergódico. Con frecuencia, en estos materiales, la viscosidad sigue un comportamiento de tipo Arrhenius por encima de 10^{11} poises con una pendiente que correspondería a una energía de activación grande (mayor de 400 kJ mol^{-1} para la mayoría de los materiales). Es probable que el cambio de energía de activación de la viscosidad se deba al movimiento cooperativo que debe acompañar el cambio estructural a bajas temperaturas, es decir, que un número muy grande de partículas deben estar involucradas en el proceso de flujo, de forma que la energía de activación no representa el "salto" de una partícula única.

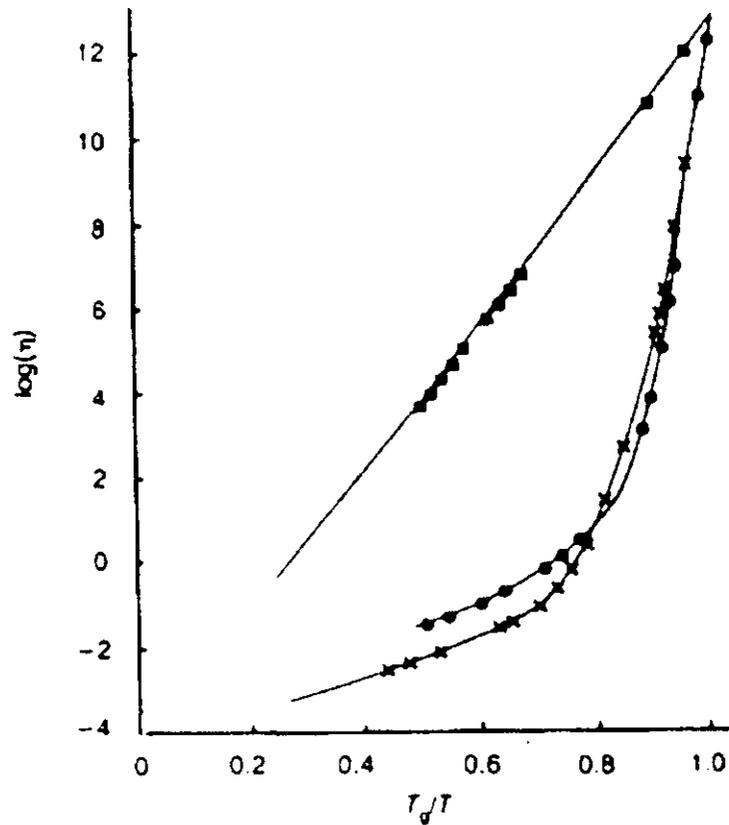


Figura A.6. Representación tipo Arrhenius de la viscosidad para el SiO_2 (■), KCaN (●) y *o*-terfenilo (×).⁴

En el intervalo de alta temperatura la viscosidad suele representarse mediante la fórmula de Williams - Landel - Ferry:

$$\eta = A \exp[E/(T - T_0)] \quad (\text{A},1)$$

si bien, cuando se obtienen los parámetros a partir de datos a temperatura alta, la expresión anterior sobreestima η a baja temperatura, y no recupera el comportamiento tipo Arrhenius en dicho intervalo.

La naturaleza de la transición vítrea

Si se cambia abruptamente la temperatura de un líquido subenfriado, la variación de propiedades como H , S , V , etc. no sigue el cambio de temperatura de forma instantánea, sino que se produce una variación que lleva un cierto tiempo (proceso de relajación). El tiempo de relajación promedio, es decir, el tiempo que la

propiedad tarda en tomar el nuevo valor de equilibrio, depende fuertemente de la temperatura, y puede variar desde μs a años en un intervalo de temperaturas relativamente pequeño, por ejemplo 50 K (ver parte superior de Figura A.4).

La Figura A.7 muestra esquemáticamente algunos aspectos cinéticos de la transición vítrea, utilizando la variación de H como ejemplo. La temperatura es disminuída en intervalos constantes ΔT durante un intervalo de tiempo t_0 , después se disminuye de nuevo en ΔT , y así sucesivamente. La línea de puntos representa la entalpía de equilibrio en función de T para un proceso de enfriamiento continuo y no en etapas.

La entalpía del fluido tomaría valores discretos H_0, H_1, H_2, \dots si el líquido estuviera siempre en equilibrio, es decir, si H pudiera cambiar instantáneamente desde su valor a una temperatura hasta su valor a la temperatura inferior. Sin embargo, H no puede responder de forma instantánea, de manera que la trayectoria real es la de la línea a trazos. Después de cada salto de temperatura existe un salto casi instantáneo de H (menos de 1 ps), que denominamos H_v , y que es debido al cambio en las vibraciones de la red, de manera que también tendría lugar en un sólido cristalino sometido al mismo tratamiento térmico.

Después del cambio anterior se produce un cambio más lento en H , debido al cambio estructural en el fluido, cambio que tarda un cierto tiempo. A este cambio se le denomina relajación configuracional, y al tiempo promedio que tarda en producirse, τ en la figura, se le llama tiempo de relajación.

Como puede observarse, para los dos primeros saltos de temperatura $\tau \ll t_0$ con lo que el sistema llega al equilibrio en un tiempo corto comparado con t_0 . En el tercer salto, $\tau \approx t_0$, de manera que durante el intervalo t_0 el sistema no alcanza el equilibrio térmico. Tras el cuarto salto de temperatura la relajación es aún más lenta, y después del quinto salto no se observa relajación en el tiempo t_0 debido al alto valor de τ , en este momento el sistema será ya vidrio. Si ΔT y $t_0 \rightarrow 0$ obtendríamos un proceso de

enfriamiento continuo, y la Figura A.7 representaría un proceso de enfriamiento de un fluido subenfriado.

El proceso descrito por la Figura A.7 permite comprender fácilmente la íntima relación de la localización de T_g con la cinética del proceso de enfriamiento, ΔT y t_0 .

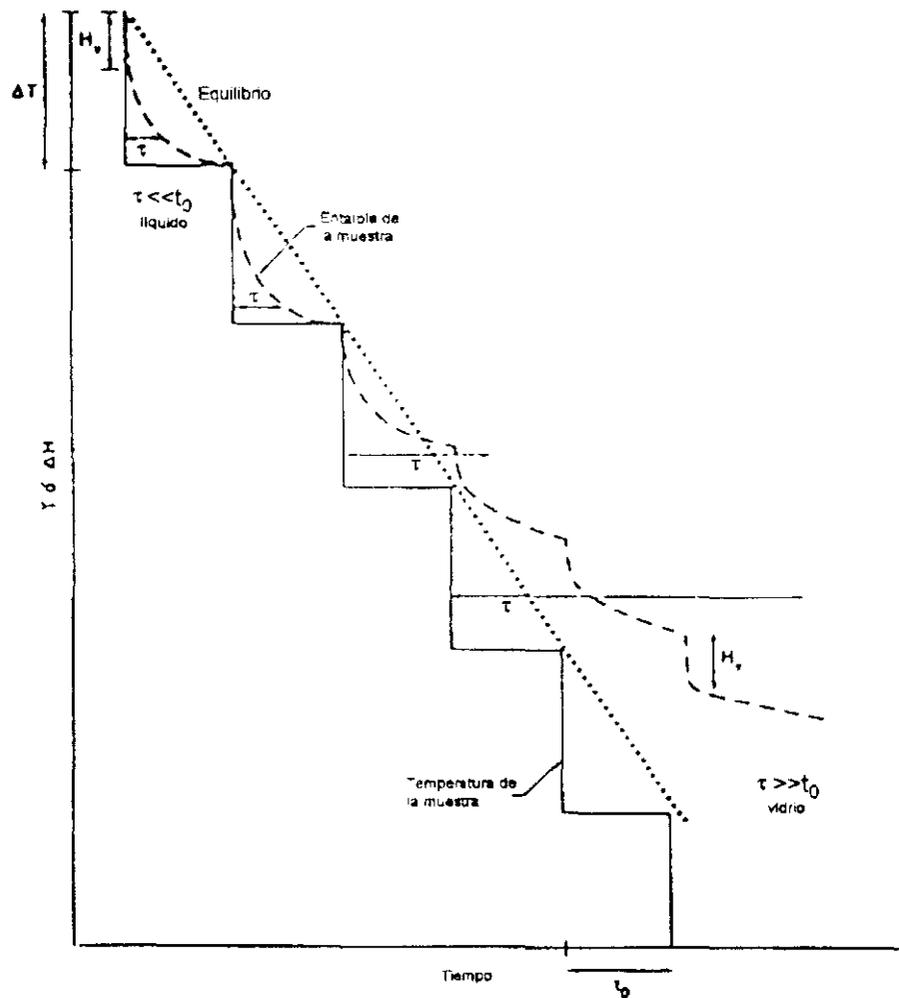


Figura A.7. Entalpía ΔH en función del tiempo para un líquido enfriado en una secuencia de saltos de temperatura. La temperatura es constante en el tiempo t_0 y entonces decrece ΔT . La línea punteada es la entalpía de equilibrio de función de la temperatura para una velocidad de enfriamiento constante $\Delta T/t_0$. La línea a trazos es la entropía de la muestra.⁵

Relajación en la región de la transición

Consideraremos como región de transición vítrea el intervalo de temperaturas en las que $10^{12} P < \eta < 10^{17} P$, lo que viene a suponer τ comprendido entre unos segundos y un mes; estos valores son los habituales en experimentos calorimétricos.

Consideremos un cambio brusco en una variable termodinámica tal como temperatura, presión, etc., y sea $p(t)$ la variación subsiguiente de una propiedad tal como volumen, entalpía, etc. La Figura A.8 muestra una variación típica de $p(t)$: hay un cambio casi instantáneo debido fundamentalmente a vibraciones de la red y también a algunas relajaciones muy rápidas; como consecuencia, $p(t)$ toma el valor p_1 . Después de ese salto, $p(t)$ sufre una variación mucho más lenta en una escala de tiempos muy semejante al τ correspondiente a la viscosidad de flujo. La función de relajación $\phi(t)$ se define como

$$\phi = \frac{p(t) - p(\infty)}{p_1 - p(\infty)} \quad (\text{A},2)$$

donde p se mide inmediatamente después del salto instantáneo a p_1 .

El comportamiento de $\phi(t)$ puede depender apreciablemente del signo y magnitud de la perturbación inducida en el sistema. En la práctica se utilizan pequeñas tensiones, campos eléctricos o magnéticos de forma que $\phi(t)$ es prácticamente independiente de la magnitud de dichas perturbaciones; sin embargo, esto no es así para saltos de temperatura ΔT , ya que, cerca de la transición vítrea, un pequeño cambio de T puede afectar la viscosidad y, por lo tanto, la cinética de la relajación, en otras palabras, el comportamiento puede ser altamente no lineal.

Es fácil relacionar el valor de $p(t)$ con $\phi(t)$ y la magnitud de la perturbación impuesta. Sea "y" una variable como temperatura, tensión, campo eléctrico, etc., y llamemos $p_0(y)$ al valor de equilibrio de p para el valor "y" de la variable. Impongamos un cambio de "y" desde su valor inicial y_0 hasta su valor final y_f , siendo $\Delta y = y_f - y_0$ un valor suficientemente pequeño como para que $\phi(t)$ no dependa del valor de "y". Definamos un factor α_y tal que el cambio instantáneo en p , de manera

que dicho cambio será $\alpha_g \Delta y$, con lo que el resto del cambio en p vendrá dado por $\alpha_l \Delta y$. De esta forma:

$$p_0(y_f) = p_0(y_i) + \alpha_g \Delta y + \alpha_l \Delta y \quad (\text{A,3})$$

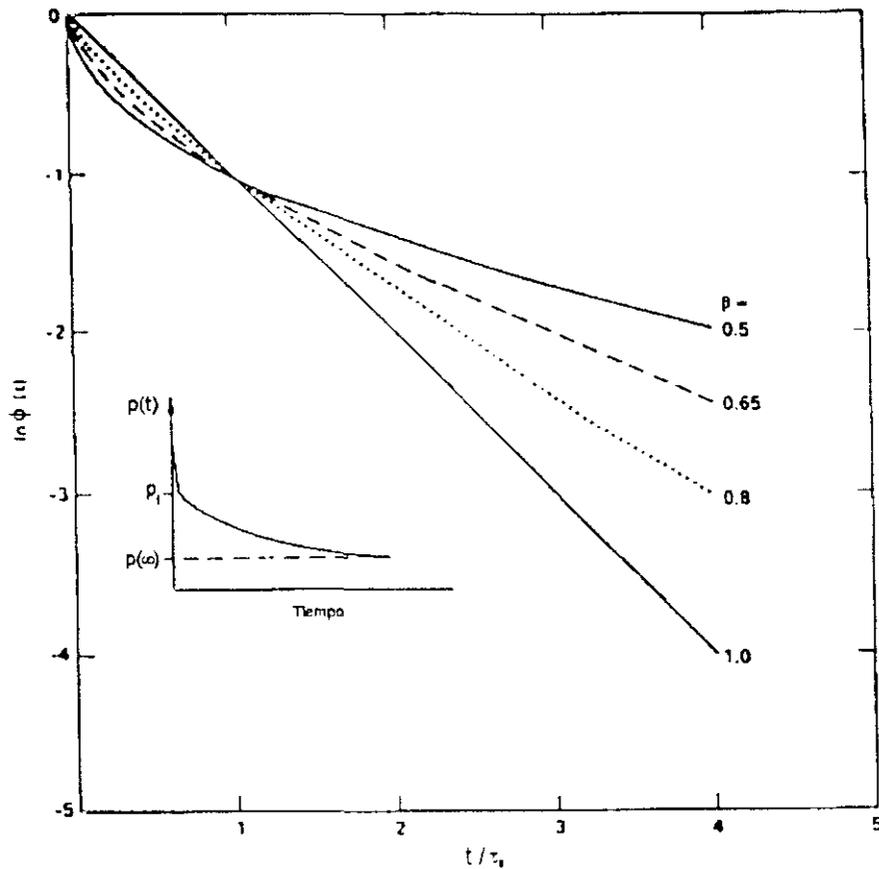


Figura A.8. Función de relajación $\phi(t)$ para la propiedad p vs. el tiempo normalizado t/τ_0 , después de un pequeño cambio instantáneo de la temperatura o de la deformación.⁵

La Figura A.9 describe gráficamente lo anterior, y en ella es fácil ver que

$$p_1 = p_0(y_i) + \alpha_g \Delta y \quad (\text{A,4})$$

Considerando la definición de $\phi(t)$ en función de $p(t)$ se llega a

$$p(t) = p_0(y_f) - \phi(t) \alpha_l \Delta y \quad (\text{A,5})$$

con $\Delta y = y_f - y_i$.

Hasta aquí hemos visto lo que ocurre en un cambio finito de "y". Volvamos al proceso mencionado en una sección anterior en el que se sometía al sistema a una serie de cambios consecutivos en la variable "y". La aproximación más sencilla es que p dependa linealmente de Δy , con lo que

$$p(t) = \sum f_i(t) (y_i - y_{i-1}) + p_0(y_N) \quad (A,6)$$

donde $f_i(t)$ es una función arbitraria de t que se anula en $t \rightarrow \infty$, y que también es independiente de cualquier y_i con la posible excepción de y_0 ; y_N es el valor final de y.

La forma de f_i puede determinarse comparando las dos últimas ecuaciones. Si $y_i = y_{i-1}$ para todo i excepto $\Delta y_k = y_k - y_{k-1}$, para $t > t_{k-1}$ se tiene

$$f_k(t) = - f(t - t_{k-1}) \alpha_1 \quad (A,7)$$

y, puesto que los f_i son independientes de los valores de y, podemos escribir, para $t > t_N$

$$p(t) = p_0(y_N) - \sum \phi(t - t_{i-1}) \alpha_1 (y_i - y_{i-1}) \quad (A,8)$$

que es la ecuación fundamental de viscoelasticidad en forma discreta, y físicamente expresa el principio de superposición de Boltzmann, ya que no es mas que la suma de términos independientes, o en otras palabras, nos dice que cada perturbación provoca su propia relajación. En el límite de cambios infinitesimales la ecuación anterior podría escribirse como

$$p(t) = \int_{-\infty}^t dx \phi(t - x) \frac{dy}{dx} \alpha_1 + p_0 [y(t)] \quad (A,9)$$

de acuerdo con la cual todos los cambios previos en y se combinan para dar el valor de p, o lo que es lo mismo, el sistema tiene memoria; esta memoria es inherente al principio de superposición, ya que si la relajación debida a cada pequeño cambio en y

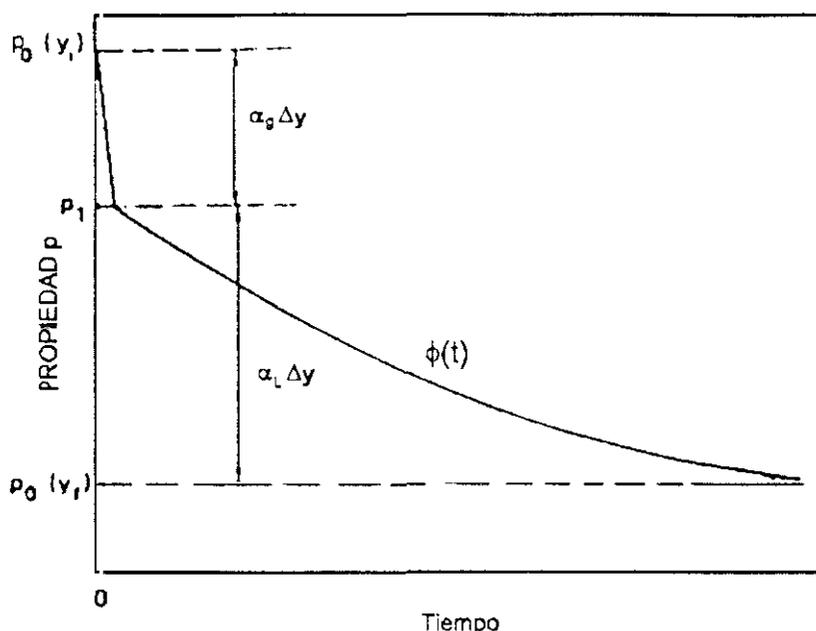


Figura A.9. Comportamiento temporal de la propiedad p de un líquido superenfriado al imponer un cambio Δy de la propiedad y (p.e. temperatura). El cambio vítreo instantáneo es $\alpha_g \Delta y$, y el cambio configuracional es $\alpha_L \Delta y$ siendo $\phi(t)$ la función de relajación. $p_0(y)$ es el valor de equilibrio de p .⁵

es independiente, debemos conocer todas las pequeñas perturbaciones para calcular p . La Tabla 1 recoge expresiones para y , p , α_L , α_g para algunas propiedades físicas habituales.

Las funciones $\phi(t)$ medidas generalmente tienen dos características: *scaling* y *stretching*. *Scaling* significa que las funciones de relajación medidas a distintas temperaturas T , $\phi_T(t)$, pueden hacerse coincidir en una única curva maestra $\phi(t)$ con sólo reescalar el eje de tiempos con un tiempo característico τ_0 (factor de desplazamiento) dependiente de T , es decir,

$$\phi_T(t) = f(t/\tau_0). \quad (\text{A},10)$$

la función f es independiente de T , y toda la dependencia con T viene englobada en τ_0 , y debido a la relación ya vista entre τ y η , dicha dependencia suele venir dada bien por una ecuación tipo Arrhenius o por la WLF —ver Capítulo 5, ec.(5,18)—. Los materiales en los que la ecuación anterior es válida se denominan termorreológicamente simples.

Stretching significa que la función de correlación puede caracterizarse mediante un exponente $0 \leq \beta \leq 1$, siendo su forma funcional

$$\phi_T(t) \approx \exp [-(t/\tau_0)^\beta] \quad (\text{A.11})$$

denominada habitualmente ecuación de Kohlraush-Williams-Watts.

Para un material termorreologicamente simple β es independiente de T. El valor límite $\beta = 1$ corresponde a un simple decaimiento exponencial (relajación tipo Debye con un único tiempo de relajación), sin embargo, en la región de transición se encuentra siempre que $\beta < 1$. Debido a que la ecuación KWW puede escribirse como una suma (no única) de funciones exponenciales simples, suele asociarse el valor de β a una distribución de tiempos de relajación que caracterizan el proceso, siendo más ancha la distribución cuanto menor el valor de β .

Tabla A.1. Valores de α_l y α_g , usados en la ec. (A.9)- para la viscoelasticidad lineal.

Fuerza, y	Propiedad, p	α_l	α_g
Campo eléctrico	Momento dipolar	$(\epsilon - \epsilon_\infty)/4\pi$	$(\epsilon_\infty - 1)/4\pi$
Deformación de cizalla	Esfuerzo de cizalla	$-G_\infty$	G_∞
Presión	Cambio de volumen	$-V_0(K - K_\infty)$	$-V_0K_\infty$
$\Delta V/V_0$	Presión	$-(B - B_\infty)$	$-B_\infty$
Temperatura	Entalpía	$C_p - C_p(\infty)$	$C_p(\infty)$
Temperatura	Volumen	$\alpha - \alpha_\infty$	α_∞

La Figura A.8 muestra $\phi(t)$ para diversos casos reales, siempre dentro del régimen lineal; en todas ellas el tiempo ha sido normalizado con τ_0 . Un aspecto importante en todas ellas es la gran pendiente de $\phi(t)$ a tiempos cortos, lo que significa que una parte importante de la relajación se produce inmediatamente después de la

perturbación. Este efecto contribuye de manera decisiva a la relajación en vidrios muy por debajo de la T_g . Otro aspecto importante a reseñar es que se observan distintas funciones de relajación en un mismo vidrio cuando se estudian distintas propiedades, es decir, distintas propiedades físicas relajan a diferentes velocidades y con distintos β (distintas distribuciones de tiempos de relajación).

Teoría De Acoplamiento De Modos

Debido a lo lento de la relajación cerca de T_g y a la sugerencia de que la transición vítrea no era sino un reflejo de una transición de segundo orden subyacente, los primeros modelos teóricos desarrollados estuvieron basados en la existencia de dicha transición y eran modelos de equilibrio. En el Capítulo 3. Ecuación de Estado, se expone uno de ellos y se aplica a la descripción de la dependencia de T_g con la composición del blend objeto de estudio en esta memoria. Por ello nos centraremos aquí en la teoría de acoplamiento de modos desarrollada en los 80s. Aunque la teoría fué desarrollada para fluidos simples, debería describir las propiedades universales observadas en la transición vítrea.

La base teórica de esta teoría es la de fluctuaciones en fluidos simples clásicos. Las fluctuaciones, dependientes de espacio y tiempo, de variables locales como la densidad de partículas o de energía se describen por medio de funciones de correlación para las fluctuaciones en dos puntos distintos espacio-temporales. La teoría de acoplamiento de modos, formulada en el marco de la teoría de Mori-Zwanzig de funciones de correlación de fluctuaciones de equilibrio, y de forma más específica en la teoría de "critical slowing down" desarrollada en los 60s por Kawasaki.

El punto de partida es la ecuación generalizada de Langevin para la función de correlación de densidad $F(k,t)$, o la correspondiente función normalizada $\phi(k,t) = F(k,t)/S(k)$, donde $S(k) = S(k,t=\infty)$, siendo $S(k,\omega)$ el espectro correspondiente a $F(k,t)$, es decir, el factor de estructura dinámico

$$\ddot{\phi}(k, t) + \gamma(k)\dot{\phi}(k, t) + \Omega^2(k)\phi(k, t) + \int_0^t M(k, t-t')\dot{\phi}(k, t')dt' = 0$$

(A,12)

que no es sino la ecuación del movimiento para un oscilador armónico atenuado en el que $\gamma(k)$ es un coeficiente de fricción instantáneo, $\Omega(k)$ es la frecuencia del oscilador [$\Omega^2(k) = v_0^2 k^2 / S(k)$ y $v_0^2 = k_B T / m$, siendo v_0 la velocidad debida a T]; el último término describe la fricción retardada y se caracteriza por la función memoria $M(k, t)$, y no es sino la función de correlación de una variable dinámica, la llamada "fuerza al azar" $R_k(t)$.

La aproximación de acoplamiento de modos proyecta $R_k(t)$ en pares de productos de variables que se conservan (densidad y corriente de partículas) y las factoriza la función de correlación de 4 puntos resultante en producto de funciones de correlación de dos puntos análogas a $\phi(k, t)$. En su forma más simple la teoría conserva sólo productos de pares de la densidad local, y la función memoria se convierte en una forma cuadrática de $F(t)$, eliminandose toda dependencia con k

$$M(t) = 4 \lambda \Omega_0^2 F^2(t)$$

(A,13)

siendo λ un parámetro de acoplamiento; esta forma cuadrática provee un mecanismo de realimentación no lineal al modelo.

Hay que mencionar que las variables termodinámicas como T, p o ρ no figuran explícitamente en la teoría, sino que entran implícitamente a través de los parámetros de entrada de la ecuación de Langevin, así, por ejemplo, en el modelo más sencillo, el parámetro λ se considera como una función creciente de ρ .

Variando el parámetro λ el mecanismo de realimentación no lineal conduce a una bifurcación desde una solución de $\phi(k, t)$, que decae a cero a tiempos largos (comportamiento ergódico), a una solución que tiende asintóticamente a un valor positivo, λ_x , el llamado parámetro de orden de Edwards-Anderson. Esta solución caracteriza un estado en el que la intensidad de las fluctuaciones espacialmente

dependientes se ha "congelado" parcialmente como una función del tiempo, y que mantiene una memoria permanente de la estructura inicial (comportamiento no ergódico). Puesto que por otro lado en el punto de bifurcación no existe ningún cambio en la estructura del líquido subenfriado o discontinuidad en las propiedades termodinámicas, el paso de comportamiento ergódico a no ergódico a una temperatura T_0 se interpreta como una transición al estado vítreo.

Al aproximarse a la transición desde $T > T_0$ el modelo predice que la dependencia temporal de las fluctuaciones se hace cada vez más lenta, lo que conduce a un aumento de la viscosidad y a una divergencia del tiempo de relajación de la forma $\tau = (\lambda_c - \lambda)^{-\mu}$ con lo que $\eta_v = (\lambda - \lambda_c)^{1-\mu}$, siendo η_v la viscosidad de volumen, $\lambda_c = 1$, y $\mu = 1.765$ en el modelo más simple. También dentro de este modelo simple el comportamiento asintótico de la función de correlación de densidades a tiempos grandes es exponencial, sin embargo, con modelos más elaborados (que incluyen correlaciones entre fluctuaciones de densidad) el comportamiento a tiempos largos corresponde a la expresión KWW. Por otra parte, para $T > T_0$, el modelo predice una relajación de las fluctuaciones de densidad en dos etapas, lo que concuerda bien con resultados experimentales en diversos sistemas. La primera etapa, o relajación β , está separada de la final, α , por una componente que no decae que se hace más grande a medida que disminuimos T . En T_0 la relajación α deja de existir y la componente que no decae coincide con el parámetro de orden de Edwards-Anderson. La teoría conduce a leyes exponenciales que describen las regiones α y β ; los exponentes que caracterizan estas regiones no son universales, sino que, al contrario que los exponentes críticos que caracterizan las transiciones de fase de segundo orden, dependen de los detalles de los potenciales intermoleculares. La teoría también predice la propiedad de "scaling" para $\phi(k,t)$ que ya se mencionó anteriormente.

A pesar de los éxitos de la teoría de acoplamiento de modos, existen ciertas predicciones que están en desacuerdo con los resultados experimentales. En primer

lugar, la teoría, en su forma más elemental, predice una transición vítrea que tiene lugar de forma brusca a una T_0 , mientras que experimentalmente se produce en un intervalo de T relativamente amplio; esta discrepancia se ha eliminado en versiones más recientes que incluyen, en la definición de la función memoria $M(k,t)$ variables de no equilibrio de significado físico oscuro. Por otro lado, la transición predicha es independiente de la velocidad de enfriamiento del sistema, lo que sólo podría compatibilizarse con los hechos experimentales si la transición predicha se considerara como el límite a velocidad de enfriamiento cero; sin embargo, cuando se ajusta la teoría a resultados experimentales, la temperatura de transición predicha es sensiblemente superior a la calorimétrica. Por último, la teoría predice una simetría en el "slowing down" de las fluctuaciones en ambos lados de la transición. En efecto, se ha discutido ya que además de las fluctuaciones que se "congelan" en la transición, existen otras que persisten en el vidrio. De acuerdo con la teoría estas fluctuaciones no se hacen más lentas a medida que nos alejamos de la transición disminuyendo T por debajo de T_0 , como sería de esperar en cualquier proceso de relajación secundaria (β , o γ); por el contrario, la teoría predice que las fluctuaciones se congelan a medida que se aproxima la transición desde la región del vidrio. Estas predicciones, junto con la concordancia entre las predicciones de la teoría con resultados de simulación con ordenador, hacen que en los últimos tres años se haya desatado una gran actividad en el diseño de experimentos que conduzcan a comprobar dichas predicciones. Los trabajos recientes de Halalay y Nelson,⁶ Li y col.,⁷ Sidebottom y col.,⁸ Sjögren⁹ y Götze y Sjögren¹⁰ parecen confirmar las predicciones teóricas.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ S.S.Chang y A.B.Bestul, *J. Chem. Phys.* 1972, **56**, 503.
- ² R.Zallen en "The Physics of Amorphous Solids" J.Wiley & Sons, N.Y. 1983.
- ³ F.S.Howell, R.A.Bose, P.B.Macedo y C.T.Moynihan. *J. Chem. Phys.* 1974, **78**, 639.
- ⁴ J.P.Hansen. *Physics World*. December 1991, pág 32.
- ⁵ S.Brawer en "Relaxation in Viscous Liquids and glasses". The American Ceramic Soc.,Inc. Columbus, Ohio, 1985.
- ⁶ I.C.Halalay y K.A.Nelson, *J. Chem. Phys.* 1992, **97**, 3557.
- ⁷ G.Li, W.M.Du, X.K.Chen y H.Z.Cummins. *Phys.Rev.A.* 1992, **45**, 3867.
- ⁸ D.L.Sidebottom, R.Bergman, L.Börjesson y L.M.Torell, *Phys.Rev.Lett.* 1992, **68**, 3587.
- ⁹ S.Sjögren, *J. Phys.:Condensed Matter*, 1991, **3**, 5023.
- ¹⁰ W.Götze y L.Sjögren, *Phys.Rev.A.* 1991, **43**, 5442.