



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIA E  
INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

RELACIÓN ENTRE LAS FRAGILIDADES DINÁMICA Y  
TERMODINÁMICA EN LA TRANSICIÓN VÍTREA

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

**MARIA MICHEL DUQUE VEGA**

TUTOR:

**DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE**  
FACULTAD DE CIENCIAS

MÉXICO, D.F. ENERO 2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## *Agradecimientos*

Al buen Dios, por permitirme entender un poquito más de todas las maravillas de su creación.

A Joaquín, porque día a día me enseñas a extender los límites de mi propio yo. Por sembrar esperanza cuando crece mi desilusión, por ver con simpleza cuando crece mi confusión. Porque a tu lado la intención se convierte en acción y tu solo recuerdo ilumina mi interior.

A mi abuela Oli, gracias por siempre tener amor para mí. Gracias por ser un apoyo incondicional en todo lo que vivo, por ser cómplice, por ser amiga, por escucharme, por alentarme, por ser simplemente tú.

A mi papá, por ser el mejor corrector de estilo al realizar una tesis que alguien puede tener. Muchas gracias, por entusiasmarteme junto conmigo, por tu paciencia ante cualquier duda, y por considerar este proyecto importante. A mi mamá, a mis hermanos por su cariño e interés.

A mi abuela Lety. Gracias, porque a pesar de la distancia te haces presente, porque a pesar de estar lejos siento tu apoyo, tu cariño, tu sonrisa, tu humor y todas los bellos detalles que tienes conmigo que hacen que no te olvide.

A la Dra. Patricia Goldstein por estar conmigo en el cierre de una etapa más de mi vida académica. Gracias por estar siempre pendiente, siempre interesada y con algo bello para mí cada vez que la veo.

A todos mis sinodales, porque sin sus enseñanzas, sin sus palabras, sin sus correcciones y sin su dedicación este trabajo no estaría completo. Gracias, por siempre tener un comentario propositivo.

A mi abuelo Pepe. Porque aún te recuerdo como una tarde soleada de Domingo en patines. Porque tu recuerdo, está siempre presente, siempre vigente en mi diario acontecer y es imposible no sonreír al evocarlo. Gracias, por estar aún conmigo, por que enunciar todos los detalles en los que siempre estás resultaría imposible.

# *Introducción*

Cuando a un líquido se le enfría lentamente, evitando perturbaciones, se puede pasar por debajo de la temperatura de congelación haciendo que éste continúe siendo líquido. Sin embargo, una vez que se pasa la temperatura de congelación, la mínima perturbación inducirá al sistema a una rápida transición al sólido.

Siempre que un intervalo de temperaturas sea menor a la temperatura de congelación, pero donde el líquido subsista como tal, se dice que es un líquido sobre-enfriado. Algunos líquidos pueden sobre-enfriarse a temperaturas muy bajas y aunque aparentan solidificarse, su viscosidad empieza a aumentar notablemente a medida que la temperatura disminuye. Si la viscosidad aumenta, entonces la consistencia del material cambiará hasta endurecerse haciéndolo parecer un sólido pero conservando en realidad la misma estructura atómica que la de un líquido. En este caso, se dice que el líquido ha pasado a formar un estado vítreo.

La presencia de los sistemas vítreos en nuestro diario acontecer es tan común que pocas veces nos detenemos a pensar en todos los procesos en los que están involucrados. Pero el hecho es que desde hace muchos años existe interés hacia la familia de materiales conocida como vidrios. Los antiguos egipcios, por ejemplo, consideraban a los vidrios como materiales preciosos. Una evidencia de ello son los collares de este material que se han encontrado en las fastuosas tumbas de los faraones, cuya antigüedad se remonta al 700A.C. Más remoto aún, es el interés que puso el hombre de las cavernas en astillas de piezas de obsidiana, un vidrio volcánico natural, para fabricar: herramientas, armas, cuchillos, hachas, raspadores, cabezas de lanzas y flechas.

Los seres humanos han producido vidrios desde tiempos inmemorables, mediante la fundición de materias primas. Pero, ¿cómo es que ocurrió la primera producción artificial de vidrio? Una posible respuesta, sugiere la combinación de sal de mar ( $NaCl$ ) y quizás huesos ( $CaO$ ) presentes en los restos de fogatas ( $SiO_2$ ) a las orillas del mar Mediterráneo.

Es probable que los hombres de la antigüedad encontraran grumos de vidrio en la arena y descubrieron su composición, hasta que lograron formar vidrio de manera artificial. Se estima que el primer crudo de vidrio hecho por el hombre, fue utilizado para producir collares, o para dar forma a herramientas donde se requerían bordes afilados.

Las primeras botellas de vidrio fabricadas, fueron hechas usando cintas de vidrio que se colocaban alrededor de moldes compactos de arena. Después de que el vidrio se enfriaba, la arena era raspada desde el interior de la botella, dejando un contenedor hueco con paredes ásperas, translúcidas y de forma desigual.

Al principio, los vidrios producidos eran traslúcidos, estaban llenos de burbujas y defectos, pero con la invención del vidrio soplado que tuvo lugar alrededor del primer siglo A.C., la calidad de los frascos y botellas mejoró notablemente y la aplicación del vidrio se diversificó a tal nivel que, eventualmente, se volvieron populares los recipientes para beber y se inventaron, desde entonces, las hojas de vidrio que hoy hacen posibles las ventanas de los edificios.

Otra modalidad que se empezó a usar fue la de los vidrios de color, cuyas técnicas de producción eran consideradas secretos de familia que pasaban de generación en generación. La técnica del vidrio soplado combinado con el uso de nuevos colorantes que se fueron descubriendo, condujo a la creación de la mayoría de los ventanales de muchas catedrales europeas, cuyas formas y tonalidades constituyen un verdadero espectáculo visual hasta nuestros días.

Es en el siglo XX, con la llegada de la era tecnológica, cuando se desarrollan nuevas técnicas en el campo de los vidrios. La electrónica moderna, por ejemplo, se hizo realidad con la invención de los tubos de vidrio al vacío, mismos que evolucionaron en monitores para computadoras y pantallas de televisiones que se encienden diariamente en millones de hogares. Otro caso es el desarrollo reciente de las fibras ópticas que revolucionó la industria de las telecomunicaciones al permitir, no solamente reemplazar los alambres de cobre, sino que permitió expandir la posibilidad de transmitir información a tiempo real, a través del mundo entero.

A diferencia de otros materiales los vidrios resultan estéticamente agradables. ¿Por qué nos resulta tan fascinante a la vista una lámpara de art nouveau o cualquier escultura de vidrio en un museo? Una respuesta a esta pregunta, puede ser por la habilidad que tienen los vidrios para transmitir la luz.

Muy pocos materiales que existen en la naturaleza presentan este comportamiento; los metales son por lo general opacos y aunque algunos líquidos son transparentes no reúnen las cualidades necesarias como para que los coleccionistas puedan considerarlos como elementos dignos de incluir entre sus preciadas piezas.

Sin embargo no solo la apariencia de los materiales vítreos ha resultado de interés para la autora en este trabajo. A lo largo del tiempo (como se verá más adelante) se ha tratado de clasificar a estos materiales de acuerdo a sus propiedades dinámicas y termodinámicas.

La clasificación hecha por Angell, ofrece la enorme ventaja de poder estudiar en el laboratorio las características de formación de un vidrio, además de poderlos distinguir entre: débiles y fuertes. Los vidrios fuertes muestran estructuras estables, generalmente con enlaces covalentes, a saber:  $SiO_2$ ,  $GeO_2$  y  $BeF_2$ . Su comportamiento obedece a la

ley de Arrhenius<sup>1</sup>. Por el contrario, los vidrios débiles incluyen sistemas iónicos o materiales orgánicos como el  $Ca(NO_3)_2$  y el o-terphenyl respectivamente y se caracterizan por un comportamiento no- Arrhenius.

Sin embargo, el interés principal de este trabajo radica en poder aproximarse a la relación de la fragilidad en sí con la estructura química del material. El concepto de fragilidad en general, fue popularizado por Angell en 1988<sup>2</sup> para tener en cuenta las diferencias en la tendencia de un líquido para vitrificar. La fragilidad puede entenderse como la medida con respecto al tiempo de la rapidez con que las propiedades de un líquido como la viscosidad y tiempo de relajación cambian conforme se alcanza el estado vítreo. Bajo esta óptica se distinguen dos tipos: la fragilidad dinámica ( $m$ ) y la fragilidad termodinámica ( $f_T$ ).

La fragilidad dinámica ha sido relacionada con: la función no-exponencial de relajación estructural, la estructura química en el caso de los polímeros, la recuperación estructural en el estado vítreo, así como con los movimientos vibracionales. En particular, Angell<sup>3</sup> propone utilizar la razón de la capacidad calorífica del líquido con la del sólido cristalino  $\left( \frac{C_p^{liquido}}{C_p^{cristal}} \right)$  para definir a la fragilidad termodinámica; la justificación a esta elección, radica en que durante el proceso de la transición vítrea a medida que desciende la temperatura, la capacidad calorífica lo hace también.

El objetivo de la presente tesis es proponer una ecuación que relacione la fragilidad dinámica con la fragilidad termodinámica para temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Para lograrlo se tomará en cuenta la ecuación propuesta por Adam-Gibbs a partir del modelo de Gibbs Di Marzio. La autora se ha encontrado motivada para hacerlo, pues hasta hoy no se contaba con algún modelo general calorimétrico<sup>4</sup> para líquidos sobre-enfriados que permitiera establecer una relación directa entre la fragilidad dinámica ( $m$ ) y la fragilidad termodinámica ( $f_t$ ).

Se comprobará además la validez de la ecuación propuesta para cuatro líquidos formadores de vidrio. A saber: O-terphenyl (*OTP*), Salol, Maltitol, y n-propanol. La elección de los tres primeros obedece a que son líquidos sobre los que se pudo obtener información abundante, mientras que en el caso del n-propanol por lo interesante de su comportamiento.

En efecto, al analizar este caso se observa que el coeficiente de relación para el ajuste cuadrático de la capacidad calorífica a presión constante del líquido, es inferior al comportamiento típico ( $R^2 = 0.34$ ). Sin embargo, cuando se analiza la capacidad calorífica a presión constante del cristal se observa un resultado que permite concluir que la ecuación general propuesta se adapta sin ningún problema.

---

<sup>1</sup> La ecuación de Arrhenius viene dada por  $\eta = Ae^{B/T}$  donde A y B son parámetros del material. De la ecuación se puede inferir que la viscosidad disminuye con la temperatura. Pues a medida que aumenta la temperatura, las fuerzas viscosas son superadas por la energía cinética dando lugar a una disminución en la viscosidad.

<sup>2</sup> Elliot, S.R. (1993), p. 32

<sup>3</sup>Véase Angell, C.A. & Schina., p. 54. *Op. Cit.*

<sup>4</sup>Véase p. ej: Alegría, A. (2006), p. 24906-2 ó Wang, L. M. (2006), p.74505.

Así, a partir de los resultados obtenidos al usar la ecuación con estos cuatro líquidos sobreenfriados, se considera que se tendrán resultados semejantes si se aplica por extensión a otros, lo cual, desde luego, deberá ser motivo de futuras investigaciones.

El trabajo que se desarrolla está organizado en tres capítulos:

En el primero se ofrece una visión general sobre los aspectos termodinámicos y cinéticos fundamentales; así como los diferentes modelos teóricos utilizados para poder explicar el fenómeno de la transición vítrea.

A lo largo del segundo capítulo, se analizará con detalle el gráfico de Angell ( $\log \alpha(T)$  contra  $T_g/T$ ) cuya pendiente es clave para poder definir y comprender los conceptos de fragilidad dinámica y fragilidad termodinámica.

Finalmente, en el tercer capítulo se exponen resultados previos a este trabajo con el propósito de visualizar los intentos realizados hasta ahora para relacionar ambas fragilidades y se comparan sus resultados con los que se obtienen a partir de la ecuación que se propone para relacionar la fragilidad dinámica con la fragilidad termodinámica para el intervalo  $T > T_g$ . La diferencia entre los resultados anteriores<sup>5</sup> y éstos, es que aquellos no fueron capaces de relacionar plenamente ambas fragilidades, y en este caso si se pudo establecer una fragilidad termodinámica. Para lograrlo, la entropía configuracional se calcula a partir de la definición de Moynihan<sup>6</sup>, utilizando ajustes elaborados por la autora para la capacidad calorífica a presión constante del líquido y del cristal. Los resultados obtenidos se comprueban mediante el análisis del gráfico  $m$  contra  $f_i$  para las cuatro sustancias.

---

<sup>5</sup> Véase las ecuaciones (3.5) y (3.17) del capítulo III de este trabajo.

<sup>6</sup> Según este autor, la diferencia de entropía configuracional es igual a la diferencia de entropía de fusión más la integral de la diferencia de capacidad calorífica para el estado líquido y para el cristal a presión constante, entre la temperatura evaluada de la temperatura de fusión hasta la temperatura de transición vítrea. Véase Moynihan, T.C. & Angell, C.A (2000), p.132

# *Capítulo I. Fundamentos de la Transición Vítrea*

## **I.1. Introducción**

En este capítulo se hablará principalmente de los materiales vítreos (líquidos sobreenfriados que se caracterizan por tener alta viscosidad y una estructura molecular irregular). Para ampliar esta visión, nos apegaremos a la definición de Tamann y a la clasificación hecha por Angell. Estos puntos de vista ofrecen la ventaja de estudiar en el laboratorio las características de la formación de un vidrio; además de estudiar la temperatura de transición vítrea<sup>7</sup> ( $T_g$ ), que será o no accesible dependiendo del tipo de líquido con el que se esté trabajando.

Posteriormente se discutirán las principales características de la curva de la capacidad calorífica a presión como función de la temperatura para estos materiales, poniendo de manifiesto que de ella se puede obtener la información que permite diferenciarlos (clasificación de Angell). Es muy probable que cuando la temperatura en un líquido sobreenfriado tienda a  $T_g$ , físicamente se desencadenan procesos de relajamiento internos en el líquido que lo llevarán a adoptar muy lentamente una estructura muy parecida a la de un líquido, pero con apariencia de un sólido; por ello se usará el gráfico de capacidad calorífica con respecto a la temperatura para analizar si el fenómeno de la transición vítrea es una transición de segundo orden o un proceso estrictamente cinético.

En la última parte se discuten los modelos teóricos, propuestos por varios autores, que pretenden describir las principales características de estos sistemas. Finalmente, en el apéndice 1 referente a esta sección se puede encontrar el álgebra y las tablas de datos a las cuales se hacen referencia.

---

<sup>7</sup> Consúltese la tabla 1 del Apéndice 1



## I.2. Generalidades de los Sistemas Vítreos

### I.2.1. Definiciones

No todos los vidrios se forman a partir de líquidos sobre-enfriados a bajas temperaturas. Existen diversas técnicas para fabricarlos; entre estas encontramos la condensación de vapor (utilizada para crear el espejo del telescopio de Monte Palomar), el procesamiento de soluciones a base de sol-gel y la irradiación de neutrones en materiales cristalinos. El uso de éstas técnicas ha llevado a los expertos a modificar y ampliar la definición de vidrio a través del tiempo. Una de ellas es la de Tamann<sup>8</sup>, quien la concibe como:

«Líquido sobre-enfriado que a una cierta temperatura  $T_g$  alcanza una viscosidad de  $10^{13}$  poise .»

Para dar una idea cuantitativa de lo que esto significa, bastará con recordar que el agua tiene una viscosidad de  $0.01$  poise . Cualitativamente, esta afirmación puede entenderse si recordamos algunos aspectos elementales del comportamiento de los materiales líquidos y sólidos. La teoría clásica de la elasticidad considera las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos de acuerdo con la ley de Hooke; según la cual la deformación que se consigue es directamente proporcional al esfuerzo aplicado. Por otra parte, la teoría hidrodinámica trata las propiedades de los líquidos viscosos, para los cuales, de acuerdo con la ley de Newton, el esfuerzo aplicado es directamente proporcional a la velocidad de deformación, pero independiente de la deformación misma. De esta forma, si se aplica un esfuerzo sobre un sólido elástico éste se deforma hasta que la fuerza cesa y entonces vuelve a su forma original. En cambio, si un esfuerzo es aplicado sobre un fluido viscoso éste se deforma pero no recupera la forma de origen.

Una forma de dar una explicación a los hallazgos experimentalmente es suponer que algunos líquidos sobreenfriados, se comportan como una combinación entre los materiales elásticos y viscosos (líquidos newtonianos) por lo que se denominan: materiales viscoelásticos. Un material de este tipo presenta un comportamiento intermedio entre un sólido elástico y un fluido viscoso, en el que el cuerpo sobre el que se aplica el esfuerzo recupera parte de la deformación aplicada.

El parámetro utilizado para clasificar las sustancias de acuerdo a su comportamiento viscoelástico es el número de Deborah ( $D_e$ ), definido como

$$D_e = \frac{t_m}{t_0} \quad [1.1],$$

---

<sup>8</sup> Véase García Colín, L. (1997), p. 97

donde  $t_m$  es el tiempo de relajación característico del material y  $t_0$  el tiempo de observación del proceso de deformación.

Para entender mejor los conceptos, considérese que cuando el material se somete a deformaciones, pueden aparecer transiciones internas debido a un cambio de posición u orientación de las moléculas en el seno del fluido, aún cuando no se produzca un cambio de estructura, tensiones que necesitan tiempo para desaparecer. Así  $t_m$  mide el tiempo que requiere un material para adaptarse a la deformación.

Entonces si el tiempo de observación  $t_0$  es menor que el tiempo de relajación, el material no tiene tiempo de relajarse y de disipar la energía suministrada. Sin embargo, ésta energía puede ser recuperada al retirar el esfuerzo observándose un comportamiento elástico. En cambio, si el tiempo de observación es superior al de relajación, el material se relaja disipando la energía en forma de calor observándose un comportamiento viscoso.

De acuerdo con lo anterior:

$D_e < 1$  Comportamiento viscoso

$D_e > 1$  Comportamiento elástico

$D_e \approx 1$  Comportamiento viscoelástico

Para líquidos ordinarios como el agua  $D_e \approx 10^{-13}$  esto es la deformación ocurre casi instantáneamente y el líquido fluye.

Según el número de Deborah todas las sustancias pueden fluir, sólo hay que esperar el tiempo necesario. De esta forma un material puede comportarse como un sólido elástico si presenta un tiempo de relajación muy grande. En cuanto a los polímeros, encontramos gran variedad. Por ejemplo: *LDEP*(6S), *PVC*(30S), *PET*(2S), *PS*(1S). Cuando los materiales viscoelásticos son deformados, una parte de la energía resultante es almacenada en forma de energía potencial y otra parte es disipada como calor resultante de fricción en interacciones intramoleculares.

Otra definición para el vidrio es la de Angell<sup>9</sup>, la cual es compartida por varios investigadores. De acuerdo con ellos:

«Vidrio es un líquido que ha perdido su capacidad para fluir (en lugar de tomar la forma del contenedor sirve como tal para líquidos ordinarios). Hay que hacer notar sin embargo, que líquido y vidrio son estructuralmente indistinguibles.»

---

<sup>9</sup> García Colín, L. (1997), p. 94. *Op. Cit.*

Para Di Marzio<sup>10</sup>:

«Vidrio es un material que se presenta como un líquido a temperaturas altas y cuyas propiedades termodinámicas extensivas como volumen ( $V$ ), entropía ( $S$ ), entalpía ( $H$ ) se desvían de sus valores de equilibrio a medida que disminuimos la temperatura más allá de un valor de  $T_g$  que depende de la rapidez de enfriamiento.»

Para distinguir la formación de un cristal con un vidrio requerimos que las variables (volumen, entropía, entalpía, etc.) sean continuas en  $T_g$ .

### I.3. Fenomenología

De acuerdo con la ecuación (1.1) si  $D_e \approx 10^2$  la sustancia no puede fluir lo que permite pensar en un material sólido.

Los materiales en el estado sólido se pueden clasificar de acuerdo de acuerdo a la regularidad con la que se sitúan átomos o iones respecto de otros. En este trabajo se distinguen tres grandes grupos: cristalinos, no cristalinos y semicristalinos.

En los sólidos cristalinos los átomos se encuentran formando redes periódicas, lo que significa que se repiten, formando estructuras tridimensionales; es decir existe un orden de largo alcance. Ya que al solidificar el material, los átomos se sitúan según un patrón tridimensional repetitivo en el cual cada átomo está enlazado con su vecino más cercano. Además, en un cristal hay simetrías<sup>11</sup>, lo que significa que si el cristal se traslada a cierta distancia entonces el patrón se repite. Los metales, sus aleaciones, muchas cerámicas y ciertos polímeros adquieren estructuras cristalinas.

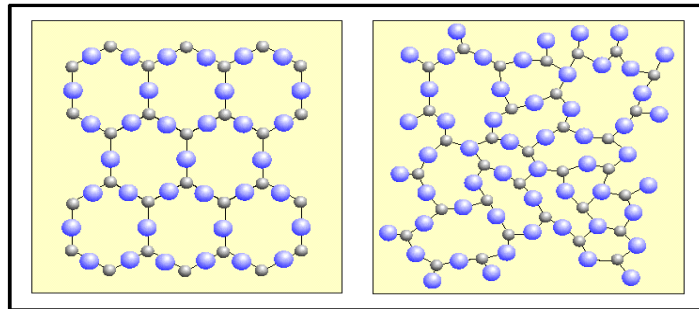
En los sólidos no cristalinos o amorfos no existe un ordenamiento periódico, por tanto será imposible encontrar un orden de largo alcance. Se caracterizan por una compleja estructura atómica y molecular que se puede ordenar con relativa dificultad. Desde el punto de vista estructural, es posible clasificarlos si están compuestos por redes tridimensionales no periódicas (vidrio), o por moléculas individuales de cadena larga (polímeros naturales y plásticos) u por ordenaciones intermedias entre estos dos casos (cristales líquidos). El enfriamiento rápido favorece la formación de sólidos no cristalinos, ya que el proceso de ordenación necesita de algún tiempo.

---

<sup>10</sup> García Colín, L. *Ibidem*.

<sup>11</sup> En 1984, se anunció el descubrimiento de la fase aluminio-manganeso conocida como “cuasi-cristal” encontrándose una simetría de  $72^\circ$  hasta entonces no permitida para un cristal. El experimento se realizó al bombardear un muestra de este material con un haz de electrones. El espectro de difracción de electrones muestra la característica principal de estos materiales: la autosimilitud. La cual es la responsable de que se llene todo el espacio a pesar de no haber una periodicidad en la estructura del material.

Lo anterior se puede ejemplificar en base a la siguiente figura:



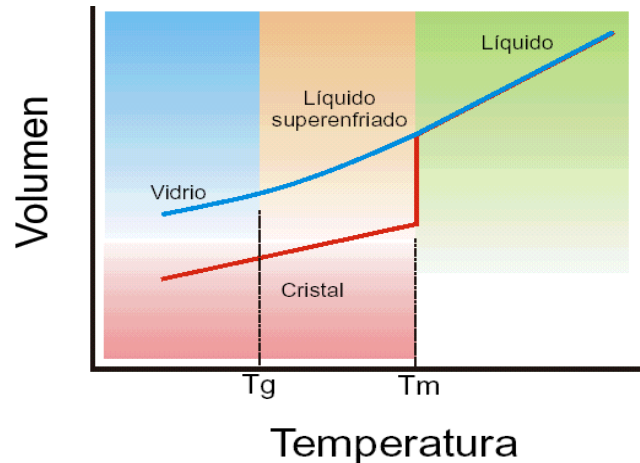
**Figura No. 1: Diferencias en las estructuras atómicas para un sólido cristalino y un sólido amorfo. En la parte izquierda de la figura los átomos se encuentran ordenados de forma periódica (sólido cristalino), en la parte derecha el arreglo atómico carece de orden (sólido amorfo). Extraído de Elliot, S.R. (1993), p. 3**

El que un sólido adquiera la forma cristalina o amorfa depende de la facilidad con que la estructura atómica al azar del líquido se pueda transformar en un estado ordenado durante la solidificación. El dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) presenta esta propiedad según como sea enfriado. Cuando es cristalino forma el cuarzo y cuando es amorfo forma el vidrio.

Ahora bien, un vidrio es un material idéntico en cuanto a su estado de orden a un líquido, ya que sus átomos tienen un orden de corto alcance. Sin embargo, se comporta mecánicamente como sólido al tener un módulo de corte finito y una viscosidad infinita. La aparición de un módulo de corte finito, es una característica importante que invita a pensar que la transición de líquido a vidrio es bastante nítida con un carácter más dinámico que termodinámico.

Como se ha mencionado anteriormente, algunos líquidos formadores de vidrio tienen un comportamiento viscoelástico. Por tanto, resulta importante analizar lo que sucede con este tipo de materiales durante el fenómeno de la transición vítrea.

Tanto la temperatura de fusión como de transición vítrea para un sólido se determina a partir del gráfico de volumen contra la temperatura, según se advierte en la figura 2, a continuación.



**Figura No. 2: Volumen vs. Temperatura.** Donde se ejemplifica el cambio en el volumen con respecto a la temperatura para un material en estado líquido que se enfría. Extraído de Elliot, S.R. (1993), p. 31

En la figura se puede observar la distinción que existe entre los sólidos amorfos y los sólidos cristalinos. A temperaturas altas el sólido amorfo está en forma de líquido viscoso, pero a medida que se enfría se vuelve cada vez más elástico hasta que finalmente llega a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y se convierte en un sólido rígido.

Si tomamos por ejemplo el caso de un polímero amorfo; conforme aumenta la temperatura, el polímero se contrae porque las cadenas se mueven y se atraen más. Dado que, va disminuyendo el volumen libre<sup>12</sup> (el espacio entre las moléculas), los segmentos de las cadenas tienen cada vez menos lugar para girar hasta que llegan a  $T_g$  y se paran por completo. Así cuanto más rígida sea una cadena, la probabilidad de que experimente un movimiento de rotación es menor. En estas condiciones, el material se pone rígido y se vuelve vítreo. Porque las cadenas aunque todavía vibran, ya no pueden girar para cambiar su posición y no tienen manera de amortiguar los impactos.

Para algunos sólidos cristalinos, si el enfriamiento transcurre con mayor rapidez que la formación de cristales, puede rebasarse la temperatura de fusión sin que se produzca la cristalización, obteniéndose de esta manera un líquido sobre-enfriado. Esto se debe a dos principales cuestiones; porque la tasa de enfriamiento es tan rápida que el líquido no tiene tiempo de cristalizar o bien porque las moléculas tienen un desorden permanente que impide la formación de cristales. La transición de líquido fundido a líquido sobre-enfriado transcurre sin que aparezca discontinuidad alguna como se verifica en el gráfico anterior.

<sup>12</sup> Véase la sección 2 del Apéndice 1.

Como la estabilidad de un líquido sobre-enfriado es menor que la de su fase cristalina y termodinámicamente hablando se halla en un estado metaestable de equilibrio, basta con una pequeña perturbación para que se produzca su cristalización súbita. En tal caso el calor liberado en la cristalización elevaría de nuevo su temperatura hasta alcanzar el valor correspondiente a  $T_m$ .

Con base al gráfico 2, se puede decir que por debajo de  $T_g$  el material es un material vítreo de gran rigidez, que se manifiesta por módulos elásticos que alcanzan los  $10^6 \text{ psi}$ . Por el contrario, para temperaturas superiores a  $T_g$ , la deformación es más extensa y más dependiente del tiempo, porque las moléculas del material ya tienen mayor libertad y cambian continuamente su forma y hasta cierto punto su posición.

Si la temperatura es mayor pero muy cercana a  $T_g$ , la deformación es prácticamente reversible y se debe al reordenamiento de los átomos. Entre  $T_g$  y  $T_m$ , el material es huloso.

Los materiales poliméricos son ejemplos típicos de sólidos semicristalinos que presentan una parte amorfa y una cristalina.

Los polímeros semicristalinos, tienen dos componentes: una porción amorfa y una porción cristalina (ésta constituye el 40.7%<sup>13</sup> de la muestra polimérica). Por tanto, ningún polímero es totalmente cristalino, de resultar así sería demasiado quebradizo como para poder utilizarlo como plástico. Esto explica el porque, una misma muestra de un polímero puede tener tanto una temperatura de transición vítrea  $T_g$  como una temperatura de fusión ( $T_m$ ), la cual depende de los elementos estructurales que modifican la capacidad de las cadenas para formar enlaces de Van der Waals y/o de hidrógeno. Sin embargo, lo importante es saber que la porción amorfa, solo experimentará la transición vítrea y la porción vítrea sólo la fusión.

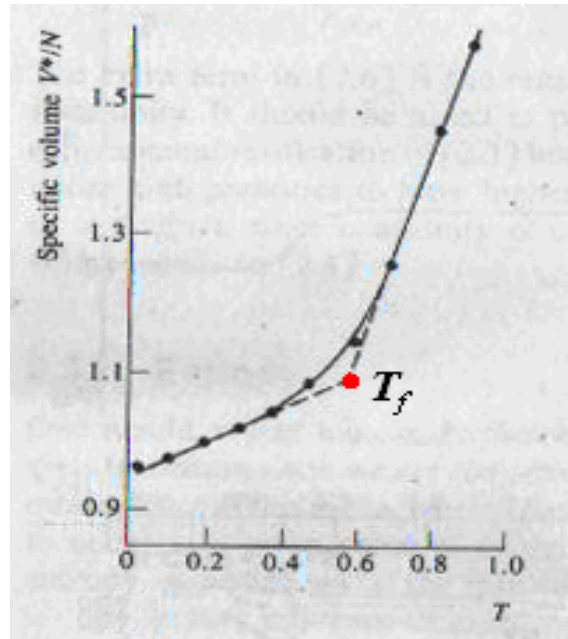
Utilizando los conceptos anteriores, podemos inferir que el proceso de cristalización se manifiesta por un cambio brusco en el volumen a la temperatura de fusión  $T_m$ ; mientras que la transición vítrea se caracteriza por una ruptura que va siendo gradual en la pendiente del mismo gráfico. De esta manera, la región sobre la cual el cambio de pendiente ocurre se denomina: temperatura de transición vítrea  $T_g$ . Un comportamiento similar se puede encontrar al analizar otras variables termodinámicas del sistema como la entropía ( $S$ ) o la entalpía ( $H$ ).

---

<sup>13</sup> Este no es un dato que se deba considerar general para todos los polímeros cristalinos, simplemente como un aproximado para algunos de éstos. Información tomada de Bikales, N. (1990).

Debido a que, la transición al estado vítreo es continua y la temperatura de transición vítrea no está “muy bien definida”; es útil en algunas ocasiones utilizar el concepto de temperatura ficticia ( $T_f$ ) introducida por Jones en 1956<sup>14</sup>. Este nuevo concepto se define como: la temperatura específica a la cual ocurre la intersección entre dos curvas, la del líquido y la del vidrio extrapolado. Es decir, es la temperatura a la cual el vidrio estaría en un estado metaestable de equilibrio

Obsérvese el siguiente gráfico:



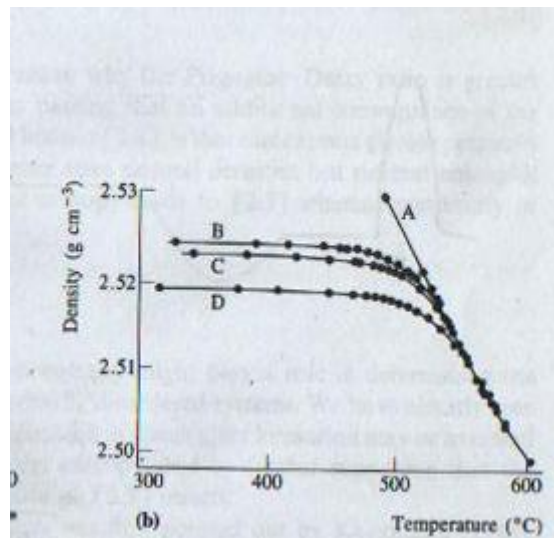
**Figura No. 3: Dependencia del volumen específico ( $V^*/N$ ) con la temperatura  $T$ . Simulación hecha por computadora al considerar la transición vítrea para un líquido bajo un potencial de Lennard-Jones. (M. Kimura and F. Yozenawa (1983), in Topological Disorder in Condensed Matter vol. 46). Obsérvese que la intersección de las líneas punteadas en la transición vítrea dan como resultado la temperatura ficticia  $T_f$ . Extraído de Elliot, S.R. (1993), p. 31**

Definida de esta forma, podríamos atrevernos a pensar, que la temperatura ficticia  $T_f$  es una medida precisa o exacta, pero en realidad no lo es; pues depende de la razón de enfriamiento que se utilice para el líquido.

<sup>14</sup> Elliot, S.R. (1993), p. 30

Algunas mediciones revelan que, mientras más lenta sea la razón de enfriamiento, más larga será por tanto la región en la que el líquido podrá ser sobre-enfriado, y por consecuencia más pequeñas serán entonces tanto la temperatura ficticia o la temperatura de transición vítrea del material.

Obsérvese lo que sucede con el borosilicato, en el gráfico 4 siguiente:



**Figura No. 4:** Curvas de densidad con respecto a la temperatura para el borosilicato (H.N. Ritland (1954), *J. Am. Ceram. Soc.* 37,370). La dependencia de la razón de enfriamiento  $q$  es evidente. La curva A corresponde a la representación gráfica para el equilibrio del líquido. Extraído de Elliot, S. R. (1993), p. 31

En consecuencia, la temperatura de transición vítrea para un material dependerá de su historia térmica. Diversas pruebas han mostrado<sup>15</sup> que el valor de  $T_g$  varía de un 10% a un 20% para un rango extenso de tasas de enfriamiento.

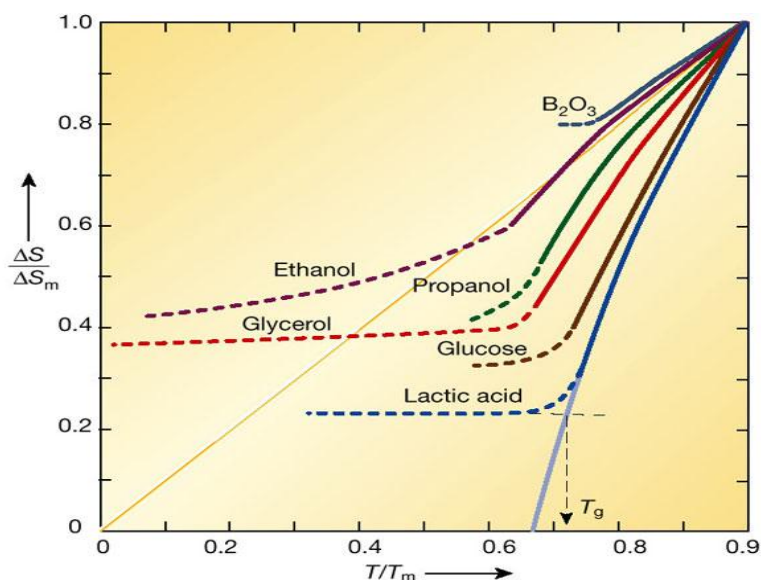
<sup>15</sup> Elliot, S.R. (1993), p. 32. *Op. Cit.*



## I.4. Aspectos Termodinámicos y Cinéticos

### I.4.1. Capacidades Caloríficas

El primer intento por estudiar un vidrio desde un punto de vista más formal o científico, surgió en 1920 con las investigaciones de G.N. Lewis y G.E. Gibson<sup>16</sup>. En las cuales se planteaba la posibilidad de que un líquido sobre-enfriado violara la Tercera Ley de la Termodinámica. Para lograrlo, se hacía tender a cero la temperatura de un líquido sobre-enfriado y se observaba si pasaba lo mismo con su capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) obteniéndose las curvas como se muestra en la gráfica 5.



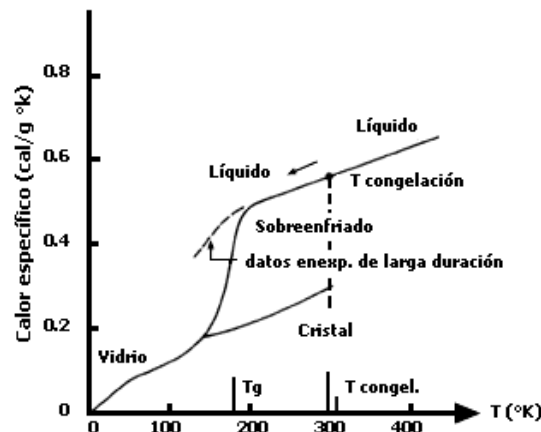
**Figura No. 5:** Para líquidos sobre-enfriados como el trióxido de boro ( $B_2O_3$ ) la prolongación de la curva a  $0(K)$  implica que  $\Delta S=0$  de acuerdo con la tercera ley. Para líquidos como el ácido láctico ( $C_3H_6O_3$ ) se tiene que  $S^{liq} > S^{cristal}$  a temperaturas  $T \sim 2/3 T_m$ . Extraído de Debenedetti, P. G. & Stillinger, F. H. (2011), p. 261

<sup>16</sup> En este año G. E. Gibson traduce el libro de termodinámica escrito por Sackur estableciendo con ello ideas y definiciones más claras de lo que hasta entonces se tenían sobre el concepto de entropía. Hecho que le permite utilizar datos térmicos con el propósito de calcular las energías libres en la mayoría de reacciones orgánicas. Véase Debenedetti, P. G. & Stillinger. (2011), p. 261

Del gráfico se observa que  $\Delta S = S^{\text{líquido}} - S^{\text{cristal}}$ , así como pendientes positivas para todos los casos pues  $(C_p)^{\text{líquido}} > (C_p)^{\text{cristal}}$  y  $C_p = T \cdot (\partial S / \partial T)$ . Para el trióxido de boro ( $B_2O_3$ ) la pendiente cumple con  $\Delta S \rightarrow 0$  cuando  $T \rightarrow 0$  en acuerdo con la tercera ley.

Pero para otros líquidos como el ácido láctico ( $C_3H_6O_3$ ) la diferencia  $(C_p)^{\text{líquido}} - (C_p)^{\text{cristal}}$  provoca que  $\Delta S$  decrezca de tal manera que si se sigue la línea punteada, se puede extrapolar el comportamiento y se observa que cuando  $\Delta S \rightarrow 0$  entonces  $T \approx \frac{2}{3}T$  en total contradicción con la tercera ley.

Seis años más tarde en 1926 Simon y Lange<sup>17</sup> midieron la capacidad calorífica a presión constante para el glicerol hasta (10K) y obtuvieron una curva como la que se muestra a continuación en la gráfica 6 .



**Figura No. 6: Calor específico para el glicerol sobreenfriado y cristalino vs. Temperatura. Extraído de Dagdug, L. (1996), p. 7**

En la curva mostrada en el gráfico anterior, se observa que a  $T_g$  la capacidad calorífica a presión constante  $C_p$  muestra una notable disminución. En cambio, por debajo de  $T_g$  el comportamiento de  $C_p$  para el vidrio y el sólido cristalino es prácticamente igual.

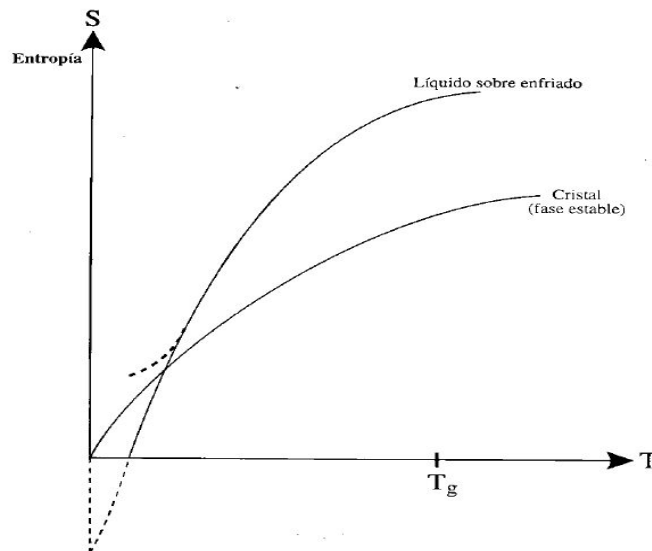
El vidrio exhibe una disminución de  $C_p$  alrededor de  $T_g$  pero de manera tal, que aparentemente a medida que  $T$  disminuye los valores de  $C_p$  para el vidrio siempre son mayores que los valores de  $C_p$  para el cristal.

<sup>17</sup> Dagdug, L. (1996), p. 6

Los comportamientos mostrados para los líquidos sobreenfriados de los dos gráficos anteriores, llevo a Kauzmann<sup>18</sup> en 1948 a enunciar la paradoja que hoy lleva su nombre. La cual consiste en hacer notar que los valores de la capacidad calorífica a presión constante  $C_p$  para un vidrio no pueden ser siempre mayores que los valores para la fase cristalina correspondiente pues ésta última se considera como la fase más estable desde el punto de vista termodinámico.

Es decir, si para cualquier temperatura la capacidad calorífica a presión constante del vidrio es mayor que la del cristal, al hacer tender la temperatura a cero, la  $C_p$  del vidrio tenderá a cero y por tanto su entropía tenderá al mismo valor; de modo que la entropía del cristal debería de ser negativa, lo cual es físicamente inaceptable.

Para resolver este problema se analiza la entropía del material como se muestra a continuación en el gráfico 7.



**Figura No. 7: Entropía vs. Temperatura. Versión simplificada de la paradoja de Kauzmann.  $T_K$  es la temperatura a la que teóricamente  $C_p^{\text{líquido}} > C_p^{\text{cristal}}$ . Extraído de García Colín, L. (1997), p. 108**

Del gráfico anterior se observa que cuando la entropía del cristal tiende a cero entonces su temperatura también tiende a cero. Este comportamiento llevaría a la entropía del cristal a un valor diferente de cero a una temperatura diferente a los  $0K$ , e implicaría que la entropía del líquido sobre-enfriado debería de ser negativa cuando la temperatura se aproximase a cero. La temperatura  $T_K$  es la temperatura a la cual teóricamente sucede que  $(C_p)^{\text{líquido}} = (C_p)^{\text{cristal}}$  de manera que para  $T < T_K$  sucede que  $S^{\text{cristal}} \rightarrow 0$  como lo requiere la tercera ley.

<sup>18</sup> Es en 1940 bajo la dirección de Henry Eyring cuando Kauzmann, que aún era estudiante de doctorado, escribe su artículo sobre los líquidos sobre-enfriados planteando por primera vez la paradoja. "The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures". Véase García Colín, L. (1999), p. 62

Entonces, la razón por la cual la catástrofe de Kauzmann no sucede, es porque el vidrio al considerarlo un estado metaestable (donde existen torpes movimientos moleculares que impiden cambios configuracionales a estados más ordenados a medida que la temperatura descende) requiere de tiempos muy grandes para alcanzar su fase estable o sea la de cristal.

Entre las principales características de la transición vítrea, es la relación que existe entre un determinado tiempo de relajación y la disminución brusca de la capacidad calorífica a presión constante  $C_p$  de valores típicos del líquido a valores característicos del cristal. El tiempo de relajación, antes mencionado puede entenderse de la siguiente manera: para temperaturas mayores a  $T_g$  las moléculas se dispersan debido a las colisiones que existen entre ellas sin que por esto la estructura del líquido se vea afectada.

Sin embargo, a medida que la temperatura disminuye, el número de colisiones necesarias para que una partícula salga de la “caja” formada por las moléculas vecinas aumenta. Cuando  $T = T_g$  ocurre la vitrificación y a las moléculas les costará mucho más trabajo dispersarse como para provocar un cambio estructural.

La segunda característica de la transición vítrea, pero no por ello menos importante, es el poder clasificarla. Existen principalmente dos posturas, la primera proviene de las ideas de J.H.Gibbs<sup>19</sup> y otros que con base en las posturas del primero, sostienen que la transición vítrea es una transición de fase de segundo orden. ¿Será esto correcto?

Se sabe que una transición de segundo orden se distingue porque sus variables termodinámicas extensivas de primer orden como el volumen, la entropía y la entalpía ( $V, S, H$ ) son continuas durante la transición; mientras que las cantidades diferenciables como los coeficientes de compresibilidad y de expansión térmica, así como la capacidad calorífica a presión constante ( $\alpha_T, K_T, C_p$ ) son discontinuas.

---

<sup>19</sup> Entre las principales contribuciones en la Termodinámica de J. W. Gibbs está la regla de las fases, que permite determinar los grados de libertad de un sistema fisicoquímico en función del número de componentes del sistema y del número de fases en que se presenta la materia involucrada. También definió una nueva función de estado del sistema termodinámico, la denominada energía libre o energía de Gibbs (G), que permite prever la espontaneidad de un determinado proceso fisicoquímico como una reacción química o un cambio de estado. Véase: Dagdug, L. (1996), p. 14. *Op. Cit.*

La definición de orden para una transición viene dada en el esquema de Ehrenfest<sup>20</sup>, donde el orden más bajo de la derivada de la energía libre de Gibbs muestra una discontinuidad en el punto de transición.

Entonces para la transición líquido-vidrio se tiene que:

$$S^{\text{líquido}} = S^{\text{vidrio}} \quad [1.2]$$

$$dS^{\text{líquido}} = dS^{\text{vidrio}} \quad [1.3]$$

Los cambios en la temperatura y en la presión deben ser tales que las ecuaciones anteriores permanezcan en equilibrio. Por tanto, la reescribir la ec (1.3) en términos de sus derivadas parciales se tiene que:

$$\left(\frac{\partial S_l}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S_l}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial S_v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S_v}{\partial p}\right)_T dp \quad [1.4]$$

Se sabe que:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad [1.5]$$

La capacidad calorífica a presión constante viene dada por:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \quad [1.6]$$

Además:

$$\alpha_T = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad [1.7]$$

---

<sup>20</sup> En 1904 con una tesis doctoral sobre el fenómeno de la difusión, Paul Ehrenfest expone la segunda ley de la termodinámica bajo una interpretación estadística. Estas ideas derivaron en una teoría no lineal de la termodinámica para los sistemas fuera de equilibrio. Véase: Bikales, N. *Op. Cit.*

Utilizando las relaciones de Maxwell<sup>21</sup>:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad [1.8]$$

Sustituyendo la ecuación (1.7) en la ecuación (1.8) obtenemos que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -V \cdot \alpha_T \quad [1.9]$$

Con la relación cíclica llegamos a:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad [1.10]$$

Introduciendo a la ecuación (1.6) y a la ecuación (1.9) en lo anterior tendremos que:

$$-V \cdot \alpha_T = -\frac{C_P}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

$$\frac{V \cdot T \cdot \alpha_T}{C_P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad [1.11]$$

Evaluando la ecuación (1.11) en  $T_g$  se obtiene:

$$\frac{dT_g}{dP} = \frac{V \cdot T \cdot \Delta \alpha_T}{\Delta C_P} \quad [1.12]$$

---

<sup>21</sup> García Colín, L. (2005), p. 135

Al considerar:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad [1.13]$$

Si de la ecuación (1.12) se considera continuidad en el volumen:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{1}{\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V}$$

Utilizando la relación cíclica, en el resultado anterior tendremos que:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{1}{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} = -\frac{1}{\frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}} = -\frac{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} = \frac{V \cdot k_T}{V \cdot \alpha_T} = \frac{k_T}{\alpha_T}$$

$$\frac{dT_g}{dP} = \frac{\Delta k_T}{\Delta \alpha_T} \quad [1.14]$$

Las ecuaciones (1.11) y (1.13) son conocidas como relaciones de Ehrenfest. Experimentos han mostrado<sup>22</sup> que los errores en la medición de:  $\Delta \alpha_T$ ,  $\Delta C_P$  y  $\Delta k_T$  son grandes. Sin embargo, los resultados obtenidos para la medición de  $\frac{\Delta k_T}{\Delta \alpha_T}$  son sensiblemente superiores a el valor de  $\frac{dT_g}{dP}$ . Hecho que no permite clasificar a la transición vítrea, únicamente como una transición de fase de segundo orden. En 1973 Goldstein<sup>23</sup> dio la explicación al fracaso de la relación de Ehrenfest, afirmando que ésta tiene su punto débil al no considerar que el volumen del vidrio ( $V_g$ ) depende no solamente de la temperatura sino también de la presión de formación ( $p_f$ ).

<sup>22</sup> Véase p.ej.: Bikales, N. ó Eliot, S.R. *Op. Cit.*

<sup>23</sup> Eliot, S.R., p. 35. *Op. Cit.*

Con base a las ideas anteriores, la transición vítrea no es una transición termodinámica de fase de segundo orden, pues depende de la razón de enfriamiento a la cual se realiza el experimento. La idea hasta ahora más aceptada por la autora, es que la transición vítrea tiene un origen estrictamente cinético. Se puede entonces definir, como un estado de relajación del tipo estructural donde existe una secuencia de transiciones de un estado termodinámico de no-equilibrio a otro. Durante éstos, las moléculas del material se reagrupan o reacomodan según avanza el proceso, tomando su tiempo para alcanzar el equilibrio en cada una de sus etapas.

## I.5. Procesos de Relajación

### I.5.1. La relajación $\alpha$

El término relajación se refiere al tiempo requerido para que haya un cambio de temperatura o presión; implica además la medición del movimiento molecular cerca de la condición de transición.

A mediados de la década de los noventa<sup>24</sup>, la dinámica de los líquidos formadores de vidrio en especial de los poliméricos fue ampliamente estudiada. Actualmente, está bien establecido que la relajación alfa muestra características universales sin tomar en cuenta el tipo de líquido formador de vidrio con el que se esté tratando: iónico, orgánico de bajo peso molecular, inorgánico, polimérico, etc.

Entre los principales rasgos que cumple una relajación del tipo alfa se encuentran:

- i. un comportamiento que no sigue la ley de Debye<sup>25</sup> en la dependencia de la frecuencia o en el tiempo de la susceptibilidad, y
- ii. un comportamiento no-Arrhenius<sup>26</sup> de la temperatura con el tiempo de relajación característico.

---

<sup>24</sup> A. Alegría, (1995), p. 1516

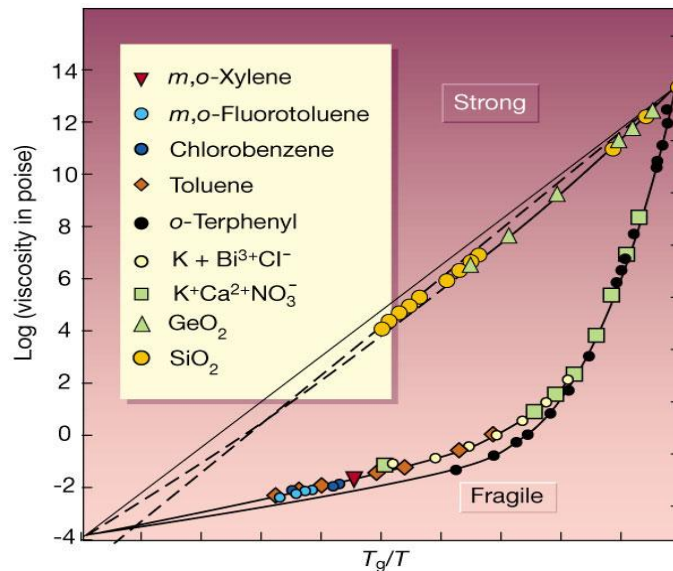
<sup>25</sup> Desarrollado en 1912, por Peter Debye, el modelo resulta equivalente a la ley de Planck de la radiación de cuerpo negro. Ya que, predice correctamente la dependencia de la capacidad calorífica a bajas temperaturas al tratar a las vibraciones atómicas como fonones en una caja. Un comportamiento típico de Debye obedece la ecuación (1.15) cuando el exponente  $\beta=1$ . Véase García Colín, L. (1997), p. 99. *Op. Cit.*

<sup>26</sup> La ecuación de Arrhenius viene dada por  $\eta = Ae^{B/T}$  donde A y B son parámetros del material. De la ecuación se puede inferir que la viscosidad disminuye con la temperatura. Pues a medida que aumenta la temperatura, las fuerzas viscosas son superadas por la energía cinética dando lugar a una disminución en la viscosidad.



Como se mencionó anteriormente, la transición vítrea está relacionada con la pérdida del equilibrio metaestable para los líquidos formadores de vidrio sobre-enfriados. Por debajo de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  se obtiene un estado vítreo con una movilidad muy pobre. Por tanto, el comportamiento no-Arrhenius generalmente se asocia con la fuerte desaceleración de la tasa de relajación cuando la transición del líquido a vidrio se aborda desde las altas temperaturas. Por esta razón, los estados de equilibrio presentan una dependencia significativa con respecto al tiempo y a la temperatura.

La observación esencial es que el tiempo de relajación interno asociado a la transición está íntimamente ligado con la viscosidad. El trabajo de Angell<sup>27</sup> por clasificar a los líquidos en fuertes o débiles nos remontan al gráfico del logaritmo de la viscosidad contra  $T_g/T$  como se muestra a continuación en el gráfico 8.



**Figura No. 8: Diferencias entre líquidos fuertes y líquidos frágiles. Los primeros (rectas) exhiben un comportamiento de Arrhenius en tanto que los frágiles (curvas) son no-Arrhenius. Extraído de Debenedetti, P. G. & Stillinger, F. H. (2011), p. 261**

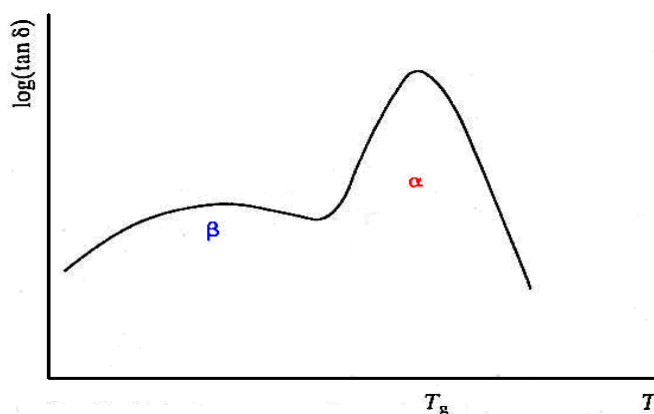
La figura anterior nos muestra como existen líquidos que forman casos límite como los óxidos metálicos  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$  cuya viscosidad obedece a un comportamiento de Arrhenius con la temperatura. En el otro extremo existen líquidos moleculares, como el *OTP*, que experimentan un comportamiento no-Arrhenius. A los primeros se les conoce como líquidos fuertes, los segundos son los líquidos frágiles. Estos conceptos se abordarán a profundidad en el siguiente capítulo.

<sup>27</sup> Véase p. ej.: Debenedetti, P. G. & Stillinger.,p. 260 ó Elliot, S.R., p. 39. *Op. Cit.*

## I.5.2. La relajación $\beta$

Una aproximación alternativa para explicar los mecanismos de relajación en líquidos formadores de vidrio fue dada por Goldstein<sup>28</sup> en 1969, al estudiar los espectros dieléctricos de estos sistemas. En su propuesta, un fluido es «un sistema compuesto por  $N$  partículas y por una superficie de energía potencial con  $3N + 1$  dimensiones, la cual contiene mínimos de diferentes profundidades.» Este espacio es explorado conforme el sistema evoluciona en el tiempo; sin embargo a bajas temperaturas el sistema se encuentra restringido al mínimo más profundo con un valor bastante bajo de entropía configuracional. Por tanto, la energía necesaria para moverse entre mínimos resulta dependiente de la temperatura.

En la mayoría de los casos reportados, se encuentra un pico secundario (llamado también pico  $\beta$ ) pues al aumentar la frecuencia se puede perturbar otro grado de libertad y observar cómo es que este se relaja.



**Figura No. 9: Ilustración esquemática de la relajación primaria ( $\alpha$ ) y la relajación secundaria ( $\beta$ ) que ocurren para los líquidos formadores de vidrio en y por debajo de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ . Los datos son obtenidos por la medición de pérdidas dieléctricas,  $\tan \delta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$  como función de la temperatura a frecuencia constante. Extraído de Elliot, (1993), p. 41**

<sup>28</sup> Elliot, S.R., p. 40. *Op. Cit.*

Obtener un segundo pico, permite mostrar una segunda relajación del sistema que puede deberse a vibraciones dentro de la red o las rotaciones de sus unidades; dicho de otra manera el pico se debe a cambios locales. Las circunstancias anteriores permiten diferenciar una relajación secundaria o del tipo  $\beta$  (en los enlaces secundarios débiles para algunos líquidos formadores de vidrios a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ ); de una relajación primaria o del tipo  $\alpha$  a la temperatura de transición vítrea  $T_g$  donde los cambios son del tipo estructural.

Además, una vez que al sistema se le da la suficiente energía para que se lleve a cabo el proceso de relajación  $\alpha$ , la relajación  $\beta$  desaparece debido a que ya no existen las condiciones estructurales necesarias para que ésta sea llevada a cabo. Este fenómeno constituye otra de las características más importantes de los sistemas vítreos. La dependencia en la temperatura del pico  $\beta$  puede ser descrita por una ecuación del tipo Arrhenius y en todos los casos éste último resulta más pequeño que un pico tipo  $\alpha$ .

### I.5.3. Modelos Teóricos

Los métodos utilizados para estudiar las respuestas de un líquido a temperaturas altas conforme se aproxima a la temperatura de transición vítrea  $T_g$  son diversos. Sin embargo, la mayoría de éstos están basados en la idea de perturbar al sistema mediante un agente externo. La función de respuesta del sistema puede ser descrita en términos de la función exponencial:

$$\phi(T) = \phi_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right), 0 < \beta < 1 \quad [1.15]$$

Se sabe que  $0.7 < \beta < 1$  para líquidos fuertes, en cambio  $0.3 < \beta < 0.7$  para líquidos frágiles. Cuando  $\beta = 1$  el decaimiento del mecanismo de relajación, es exponencial y corresponde a una relación estrictamente lineal, donde  $\tau$  es un parámetro a menudo interpretado como el tiempo de relajación promedio durante el proceso de la transición vítrea. La ecuación anterior, fue propuesta por Kohlrausch con base en sus estudios de viscoelasticidad y posteriormente Williams y Watts la utilizaron para describir procesos de relajación dieléctrica.

Lo que resulta de especial atención en la ecuación (1.15) es el tiempo de relajación  $\tau$ , pues como se sabe desde hace más de medio siglo, este parámetro es función de la temperatura. Esta dependencia ha sido descrita empíricamente de varias maneras y por varios autores a través del tiempo, pero es hasta 1925, cuando Vogel propone un comportamiento de no-Arrhenius.

La idea fue retomada treinta años más tarde por Tamann y Hesse, además de que fue desarrollada independientemente por Fulcher.

Cabe señalar, que todo el patrón exhibido en el gráfico 8, se puede describir mediante la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \exp\left[\frac{DT_0}{T - T_0}\right] \quad [1.16]$$

Obsérvese que si  $T > T_0$  se obtiene la ecuación de Arrhenius

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \exp\left[\frac{D}{T}\right]$$

Para líquidos frágiles y polímeros, existe una región a temperaturas relativamente altas donde la ecuación (1.16) da un ajuste adecuado pero genera valores de  $T_0$  considerablemente mayores a  $T_k$  y con frecuencia mayores que  $T_g$ , lo cual carece de significado físico.

Experimentos recientes han indicado la presencia de procesos rápidos de relajación dinámica que tienen lugar en los líquidos formadores de vidrio sobre-enfriados, procesos que sugieren un nuevo umbral en la teoría de la transición vítrea.

En este umbral la temperatura  $T_c$  se ubica por arriba de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , más específicamente dentro del intervalo:  $1.18T_g < T_c < 1.28T_g$  donde se verifica el cruce de una *frontera* que provoca cambios en las propiedades de los líquidos. A pesar de que los tiempos de relajación no muestran ningún cambio importante en la vecindad alrededor de  $T_c$ , la frontera se puede detectar mediante el análisis de las derivadas de los tiempos de relajación respecto a la temperatura.

Para los líquidos formadores de vidrio se distinguen dos comportamientos en esta zona de cruce cuando  $T < T_c$ :

- i. los datos experimentales obtenidos para los tiempos de relajación ya no se ajustan a la ecuación de Volger-Fulcher-Tamann, y
- ii. existen cambios en los mecanismos de difusión.

Otras versiones modificadas a la ecuación de *VFT* han dado buenos resultados para las sustancias antes mencionadas, Goldstein y otros autores<sup>29</sup> proponen lo siguiente:

Para  $T > T_c$

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_s)} = D + \frac{E}{T - T_0} \quad [1.16.a]$$

Para  $T < T_c$

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_s)} = F(T_a - T)^2 + G \quad [1.16.b],$$

donde  $T_0$  es la temperatura a la cual la entropía configuracional se anula  $D, E, F$  y  $G$  son constantes que varían de acuerdo a la sustancia<sup>30</sup>.

Para tratar con polímeros, William, Landel y Ferry<sup>31</sup> introdujeron en 1955 una nueva ecuación. Si  $\tau(T)$  es el tiempo de relajación asociado con  $\eta(T)$  y  $\tau_0$  un tiempo de relajación de referencia, entonces el logaritmo del cociente de estos tiempos, llamado factor de corrimiento logarítmico (*LSF*) y denotado por  $\alpha(T)$ , satisface la siguiente ecuación:

$$-\log \alpha(T) = -\log \frac{\tau(T)}{\tau_s} = \frac{C_1 \cdot (T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad [1.17]$$

De la ecuación anterior, claramente  $C_1$  y  $C_2$  son constantes y  $T_s$  es la temperatura de referencia a la que se determina  $\tau_s$ . Ésta resulta válida para un gran número de sustancias formadoras de líquidos sobreenfriados cuando  $C_1 = 8.86^\circ C$  y  $C_2 = 101.6^\circ C$ . Sin embargo, se ha observado que para algunos líquidos frágiles como el *PVC* y el *PIB*<sup>32</sup> los valores de las constantes  $C_1$  y  $C_2$  difieren considerablemente

<sup>29</sup> Véase p. ej.: Andraca, A. (2008), p. 4532 ó Goldstein, Patricia. (2000), p. 328

<sup>30</sup> Véase la tabla 2 del apéndice 1.

<sup>31</sup> Para un análisis más detallado de la ecuación WLF consúltese el apéndice 1.

<sup>32</sup> Consúltese la tabla 1 del Apéndice 2.

A mediados de los años sesenta, empiezan a surgir modelos con un enfoque más microscópico para poder entender mejor los procesos internos que se desatan en el umbral de la formación de un vidrio. Adam y Gibbs, por ejemplo, construyeron un método, a partir del modelo de Gibbs y Di Marzio, con el cual se puede encontrar una expresión teórica para el *LSF* en términos de la entropía configuracional<sup>33</sup> del sistema para líquidos poliméricos. Además, ese modelo permite predecir la existencia de una temperatura  $T_0$  para la cual la entropía configuracional se anula, es decir  $S_c(T_0) = 0$

El gran éxito de este trabajo radica en la coherencia con que reproduce los datos experimentales y en que sugiere además una conexión entre la cinética y la termodinámica de los gases<sup>34</sup>. En su modelo, Adam y Gibbs parten del concepto de cooperatividad. A altas temperaturas y bajas densidades, el espacio que requiere una molécula para tener un movimiento fuera de su posición inmediata puede ser posible por el movimiento vibracional de sus vecinos. Por el contrario, a bajas temperaturas y altas densidades, el movimiento de sus vecinos ya no es suficiente para que la molécula se pueda mover. A cambio, sus vecinas se mueven cooperativamente en orden para lograr con ello “espacio”. Con base en lo anterior, es posible formular una ecuación que expresa la probabilidad de una transición entre dos estados cuya diferencia de energía es  $\Delta\mu$  y de tamaño  $z$  la cual se escribe como:

$$W(T) = A \cdot \exp \left[ - \frac{z \cdot \Delta\mu}{k_B \cdot T} \right] \quad [1.18]$$

Donde  $A$  es una constante. Cabe señalar que existe un límite crítico  $z^*$  a la extensión de las regiones cooperativas que genera una probabilidad diferente de cero. Cabe señalar, que conforme la temperatura disminuye, el tamaño de la región aumenta. A la temperatura de *VFT* o sea  $T_0$ , la región cooperativa se hace infinita y como consecuencia la viscosidad diverge también.

Entonces:

$$z^* = \frac{N_A \cdot S_c^*}{S_c} \quad [1.19],$$

$N_A$  es el número de Avogadro y  $S_c^*$  es una entropía crítica configuracional asociada a una región cooperativa representativa. Las dos ecuaciones anteriores demuestran un comportamiento no-Arrhenius del tiempo de relajación como consecuencia del gran número de moléculas que tienen que moverse cooperativamente conforme la temperatura disminuye. Con base a lo descrito anteriormente, es posible escribir una

---

<sup>33</sup> Es la medida del número total de formas de arreglo de las moléculas poliméricas.

<sup>34</sup> Debenedetti, P. G. & Stillinger., p. 261-262. *Op. Cit.*

probabilidad promedio de transición que sea dependiente de la entropía configuracional del líquido formador de vidrio. Así:

$$\overline{W(T)} = \overline{A} \cdot \exp\left[-\frac{C}{T \cdot S_c}\right] \quad [1.20]$$

Si se considera que el tiempo de relajación resulta proporcional al recíproco de la probabilidad de transición, entonces el  $LSF$  se puede escribir como:

$$-\log \alpha_t = 2.303 \left( \frac{\Delta\mu \cdot S_c^*}{k_B} \right) \left[ \frac{1}{T_s S_c(T_s)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right] = C \left[ \frac{1}{T_s S_c(T_s)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right] \quad [1.21]$$

Aquí,  $T_s$  se considera una temperatura de referencia y si  $\Delta\mu$  se absorbe en la constante  $C$  de la ecuación, solo habrá que calcular la entropía configuración al  $S_c$ .

Para ello, la forma más popular tanto para vidrios frágiles como fuertes, es suponer que:

$$S_{c_b} - S_{c_a} = \int_{T_a}^{T_b} \left[ \frac{\Delta C_{p_c}}{T} \right] \cdot dT, S_c(T_0) = 0 \quad [1.22]$$

Para evaluar la integral anterior se necesita conocer la expresión de  $\Delta C_{p_c}$  y bastaría tomarlo como se propone en el modelo de Gibbs-Di Marzio<sup>35</sup>  $\Delta C_{p_c} = cte$ .

Así, García Colín y otros autores<sup>36</sup> proponen una forma un tanto diferente para líquidos formadores de vidrio de origen polimérico. Al observar el denominador de la ecuación (1.16), ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann ( $VFT$ ), se tiene el término  $T - T_0$  donde  $T_0$  es la temperatura a la cual la entropía configuracional  $S_c$  se anula. Lo que permite pensar que en este modelo, los mecanismos de relajación están asociados con el número posible de configuraciones.

---

<sup>35</sup> García Colín, L. (1989), p. 7041

<sup>36</sup> Del Castillo, L.F. (2002), p. 176

Los autores proponen restaurar la forma utilizada por Di Marzio y Dowell, de manera que:

$$\Delta C_{p_c} = \frac{A}{X^2} + BX - CX^2 \quad [1.23],$$

válida en  $T_0 < T < T_s$

Donde:

$$X = \frac{T}{T_g} \quad [1.24]$$

$$A = R \left[ \frac{\Delta \varepsilon}{RT_g} \right]^2 f(1-f) \quad [1.25]$$

$$B = 4RT_g \Delta \alpha \quad [1.26]$$

$$C = 4.17B \Delta \alpha \quad [1.27]$$

Se observa que  $\Delta \varepsilon$  es la diferencia de la energía gauche para trans-isómeros  $f$  es el número de ligaduras flexionadas y  $\Delta \alpha$  es el coeficiente de expansión térmica.

Si se sustituye la ecuación (1.14) en la ecuación (1.15) y se integra utilizando los valores explícitos para  $S_c(T_s)$  y  $S_c(T)$  se obtiene una expresión para el factor de corrimiento logarítmico como función de la temperatura y una expresión para la entropía configuracional.

$$S_c(T_s) = (T - T_0) \cdot \left[ \frac{A}{2T_s^2 T_0^2} + C \right] (T_s + T_0) + B \quad [1.28]$$

A lo largo de este trabajo, como se verá más adelante<sup>37</sup>, se utilizará la definición de Moynihan para la entropía configuracional, así como una función cuadrática para la capacidad calorífica a presión constante del estado líquido ( $C_p^{liquido}$ ) y una cúbica para la capacidad calorífica a presión constante del cristal ( $C_p^{cristal}$ ).

---

<sup>37</sup> Consúltense el Apéndice 3.



# *Capítulo II. Fragilidad Dinámica y Fragilidad Termodinámica*

## **II.1. Introducción**

En los últimos años del siglo XX se realizó un considerable progreso en la comprensión de los fenómenos involucrados durante la transición vítrea y también en la de los fenómenos involucrados en la dinámica de la relajación estructural para líquidos sobreenfriados formadores de vidrio.

La fragilidad es la medida con respecto al tiempo de la rapidez con que las propiedades de un líquido como la viscosidad y tiempo de relajación cambian conforme se alcanza el estado vítreo. Bajo esta óptica se distinguen dos tipos: la fragilidad dinámica ( $m$ ) y la fragilidad termodinámica ( $f_T$ ).

El concepto de fragilidad ha sido ampliamente utilizado pues permite clasificar con éxito un gran intervalo de líquidos en términos de tres cantidades que se encuentran relacionadas<sup>38</sup>: «la dependencia de temperatura con el tiempo de relajación promedio  $\tau(T)$ ; el cambio en la desviación exponencial en respuesta a la perturbación lineal del estado de equilibrio; y la no linealidad de tal respuesta a las perturbaciones termodinámicas. »

Sin embargo, el interés principal radica en poder aproximarse a la relación de la fragilidad en sí con la estructura química del material. El concepto de fragilidad en general, fue popularizado por Angell en 1988<sup>39</sup> para tener en cuenta las diferencias en la tendencia de un líquido para vitrificar. Con base en lo anterior, en este capítulo se darán

---

<sup>38</sup> Angell, C.A. & Schina, p. 53

<sup>39</sup> Elliot, S.R. (1993), p. 32

las definiciones (tanto físicas como matemáticas) para la fragilidad dinámica y la fragilidad termodinámica.

A partir del gráfico de Angell ( $\log \alpha(T)$  contra  $T_g/T$ ) se tratará de establecer la clasificación entre líquidos fuertes y líquidos frágiles; encontrándose que los primeros tienen estructuras estables (de un rango local a intermedio) además que sus propiedades termodinámicas no cambian ampliamente cuando pasan del estado líquido al vítreo.

Por otra parte, los líquidos frágiles, reflejan todo lo contrario al tener estructuras más inestables y mostrar cambios evidentes en sus propiedades termodinámicas. Una consecuencia inmediata que se espera, de las distintas dependencias de temperatura, al analizar el gráfico  $C_p^{liquido} / C_p^{cristal}$  contra  $T_g/T$  es que los líquidos frágiles muestren grandes cambios en su capacidad calorífica con respecto a su temperatura en la transición líquido-vidrio, mientras que los líquidos fuertes tienen cambios pequeños.

Para lograr una mayor comprensión de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), así como datos en específico de algunos polímeros, se sugiere consultar el Apéndice 2 relativo a esta sección.

## II.2. Fragilidad Dinámica

La fragilidad dinámica ha sido relacionada con: la función no-exponencial de relajación estructural, la estructura química en el caso de los polímeros, la recuperación estructural en el estado vítreo, así como con los movimientos vibracionales.

En el gráfico de Kauzmann<sup>40</sup>, los líquidos formadores de vidrio son clasificados de acuerdo a la rapidez de su descenso de  $\Delta S / \Delta S_m$  como función de  $T/T_m$ . Los trabajos de Moynihan y Angell<sup>41</sup>, contribuyeron a expandir las ideas de Kauzmann al analizar el comportamiento de más líquidos formadores de vidrio. Entre éstos:  $As_2S_3$ ,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 3-bromopentano, y agua.

---

<sup>40</sup> Obsérvese el gráfico 5 del Capítulo 2.

<sup>41</sup> Huang, D & McKenna, G.(2000), p. 5621

Dentro de sus resultados, pudieron observar que el descenso de  $\Delta S / \Delta S_m$  como función de  $T/T_m$ , sigue el mismo orden dado por  $\log \alpha(T)$  como función de  $T_g/T$ . Así, entre más rápido fuese el descenso de  $\Delta S / \Delta S_m$  con respecto a  $T/T_m$  entonces más rápido sería el descenso de  $\log \alpha(T)$  al disminuir  $T_g/T$ .

La gráfica de Angell es la representación más común que se tiene para la fragilidad dinámica en los líquidos formadores de vidrio. Y aunque Angell no fue el primero en hacerla,<sup>42</sup> sí fue el primero en analizarla para poder establecer una relación entre la fragilidad dinámica y la fragilidad termodinámica como se verá más adelante.

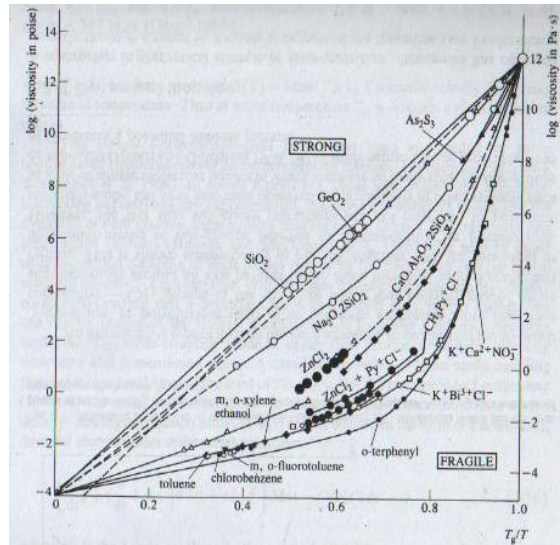
Normalmente; ésta representación resulta una forma más reducida de presentar los datos en comparación al gráfico de Arrhenius; ya que la curva muestra la dependencia de la viscosidad con respecto a la temperatura. La medida ampliamente utilizada para cuantificar la fragilidad es la pendiente del gráfico de Angell evaluada en  $T_g$ . Por tanto, la fragilidad dinámica ( $m$ ) se puede definir como:

$$m = \left. \frac{d \log \tau}{d \left( \frac{T_g}{T} \right)} \right|_{T=T_g} \quad [2.1]$$

En el caso de los materiales poliméricos, en vez de utilizar la viscosidad resulta esencial considerar las relajaciones tipo  $\alpha$  que existen en la transición líquido-vidrio debido al principio de superposición. De aquí que el factor de corrimiento logarítmico  $\alpha(T)$ , se utilice en la gráfica en vez de la viscosidad.

---

<sup>42</sup> Huang, D., p. 5621. *Op. Cit*



**Figura No. 1: Relación entre las viscosidades y el cociente de temperatura  $T/T_g$  para una gran variedad de líquidos formadores de vidrio: donde  $T_g$  se define como la temperatura a la cual  $\eta=10^{13}$  poise. La diferencia en el comportamiento entre líquidos fuertes y frágiles es evidente. Gráfico obtenido de Elliot, S.R. (1993), p. 39**

En el gráfico anterior se observa que para líquidos formadores de vidrio con enlaces covalentes, que muestran estructuras estables como:  $SiO_2$ ,  $GeO_2$  y  $BeF_2$ , el comportamiento obedece al señalado por Arrhenius sobre un gran rango de temperatura, mientras que para los llamados líquidos formadores de vidrios frágiles o débiles se incluyen sistemas iónicos como el  $Ca(NO_3)_2$ .

En cambio, los materiales orgánicos como el o-terphenyl o el i-butyl bromide, muestran fuertes desviaciones del comportamiento de Arrhenius.

Lo importante a destacar del gráfico anterior, es que si un líquido formador de vidrio muestra un marcado comportamiento de Arrhenius en la gráfica  $\log \alpha(T)$  contra  $T_g/T$  entonces se tratará de un líquido fuerte, mientras que para un líquido frágil se espera todo lo contrario, o sea un comportamiento no-Arrhenius.

Las ideas anteriormente expuestas, llevarían a pensar que la única forma de calcular la fragilidad dinámica sería utilizando el gráfico de Angell. Sin embargo, en otros trabajos<sup>43</sup> se ha mostrado que es posible calcularla mediante experimentos donde se utilice la técnica de calorimetría diferencial de barrido<sup>44</sup> (DSC). A continuación se expondrán los antecedentes a estos resultados.

<sup>43</sup> Angell, C.A. (2002), pp. 10186-10187

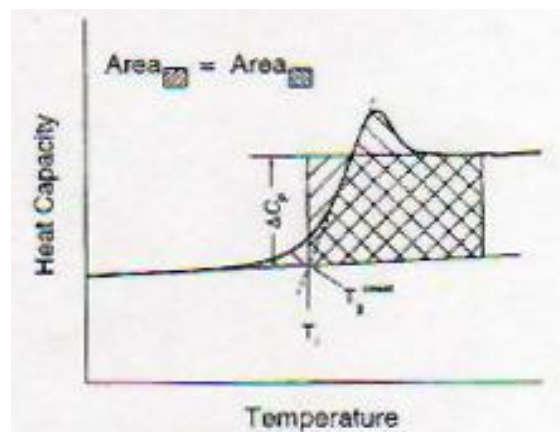
<sup>44</sup> Para una explicación más detallada de la técnica consúltese el Apéndice 2

Se sabe, que la expresión utilizada para relacionar la dependencia de una razón de enfriamiento ( $Q$ ) con la temperatura de transición vítrea  $T_g$  viene dada por:

$$Q = Q_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_g}{R \cdot T_g}\right] \quad [2.2],$$

donde  $E_g$  es la energía de activación (entalpía) para el proceso de relajación estructural del material, mientras que  $R$  y  $Q_0$  son constantes

En sus experimentos por determinar la energía de activación (entalpía) Moynihan y otros<sup>45</sup> utilizaron la pendiente del gráfico  $\log(Q)$  contra  $1/T_g$ . Inicialmente, la temperatura de transición vítrea  $T_g$  se determinaba gráficamente; sin embargo, fue después reemplazada por una cantidad mucho más precisa: la temperatura ficticia  $T_f$  definida como se muestra en la siguiente figura.<sup>46</sup>



**Figura No. 2: Capacidad Calorífica vs. Temperatura. La definición de temperatura ficticia  $T_f$  para un líquido formador de vidrio (glicerol) a partir del análisis de la capacidad calorífica. Nótese la coincidencia entre la temperatura ficticia con el inicio del calentamiento a la temperatura de transición vítrea. Gráfico obtenido de Huang, D. (2001), p. 10185**

<sup>45</sup> Véase Angell, , p. 1085. *Op. Cit.*

<sup>46</sup> Para un análisis más detallado de la temperatura ficticia véase el Capítulo 1.

Del gráfico anterior se representa el reemplazo del flujo de calor continuo (que proviene de utilizar la técnica de *DSC*) contra la temperatura  $T$ , por una función rectangular que conserva la energía. Este desarrollo fue retomado por Yue y colaboradores<sup>47</sup>, utilizando una temperatura ficticia estándar y diferentes razones de enfriamiento evaluadas a diferentes energías de activación. Las variaciones de entalpía ( $\Delta H$ ) se consiguen utilizando las diferencias entre el análisis estándar (técnica *DSC*) y el análisis hecho por calentamiento (técnica de Yue). Por lo que:

$$\Delta H(Q) = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{ex} \cdot dT \quad [2.3]$$

Donde  $C_p^{ex}$  es la diferencia aparente entre las capacidades caloríficas a presión constante obtenidas por el análisis estándar y por el análisis hecho por calentamiento.

$$C_p^{ex} = C_p^s - C_p^{calent} \quad [2.4]$$

Debido a que la razón de enfriamiento puede ser mantenida bajo control, la temperatura ficticia se puede obtener por medio de la ecuación [2.3]

$$T_f = T_f^s + \frac{\Delta H(Q)}{\Delta C_p} \quad [2.5]$$

Donde  $T_f^s$  y  $T_f$  son las temperaturas ficticias obtenidas por el análisis estándar y por el análisis de calentamiento respectivamente.  $\Delta C_p$  es la diferencia entre las capacidades caloríficas a presión constante para el líquido formador de vidrio, en su estado líquido y en su estado vítreo en el análisis estándar.

Para obtener la fragilidad dinámica  $m$ , se puede reemplazar  $T_g$  por  $T_f$  utilizando la ecuación (2.2) y comparando las razones de calentamiento  $Q$  y  $Q_s$ .

---

<sup>47</sup> Angell, C.A. *Ibidem*.

Así:

$$\log\left(\frac{Q}{Q_s}\right) = \frac{E_g}{\ln 10 \cdot R} \left( \frac{1}{T_f^s} - \frac{1}{T_f} \right) = \frac{E_g}{\ln 10 \cdot T_f^s} \left( 1 - \frac{T_f^s}{T_f} \right) \quad [2.6]$$

Y bajo la definición de la ecuación (1) se obtiene:

$$m = \frac{E_g}{\ln 10 \cdot R \cdot T_g} \quad [2.7]$$

Sustituyendo la ecuación (2.7) en la ecuación (2.6) se encuentra la expresión:

$$\log\left(\frac{Q}{Q_s}\right) = m - m \frac{T_f^s}{T_f} \quad [2.8]$$

La ecuación anterior explica el hallazgo empírico donde el índice de pendiente  $m$  es obtenido ya sea utilizando la pendiente o la intersección de la tasa de enfriamiento contra el inverso de la temperatura ficticia.

### II.3 Fragilidad Termodinámica

La propuesta hecha por Angell de que un líquido frágil formador de vidrio muestra grandes cambios en respuesta a la transición vítrea, mientras que uno fuerte presenta pequeños cambios, lleva a pensar en las respuestas que tendrán las propiedades termodinámicas del material a la temperatura de transición vítrea  $T_g$ . La propiedad termodinámica, que ha sido comúnmente discutida, es la capacidad calorífica. Es importante mencionar que otros autores como Colucci<sup>48</sup>, han propuesto utilizar los cambios en los coeficientes de expansión térmica y de compresibilidad volumétrica.

---

<sup>48</sup> Elliot, S.R. *Op. Cit.*

En particular, Angell<sup>49</sup> propone utilizar la razón de la capacidad calorífica del líquido con la del sólido cristalino  $\left( \frac{C_p^{\text{liquido}}}{C_p^{\text{cristal}}} \right)$  para moléculas pequeñas formadoras de vidrio. La justificación a esta elección, radica en que durante el proceso de la transición vítrea a medida que desciende la temperatura, la capacidad calorífica lo hace también. En algunos casos el cambio es muy pequeño; sin embargo, la desigualdad  $C_p^{\text{liquido}} - C_p^{\text{cristal}} = \Delta C_p > 0$  no debe de ser violada.

La capacidad calorífica a presión constante  $\Delta C_p$  es una cantidad clave para entender el proceso molecular del estado líquido al vítreo ya que se considera la manifestación directa de los cambios de energía, cuando ocurren reajustes en el orden de las partículas una vez que la estructura cristalina ha sido desbloqueada por el incremento de la temperatura.

De esta manera, los líquidos cuyas estructuras se degradan rápidamente se pueden caracterizar por valores grandes de  $\Delta C_p$ , mientras que los líquidos que son resistentes a los cambios de temperatura con órdenes de corto alcance mostrarán siempre valores pequeños de  $\Delta C_p$ .

Desafortunadamente, para propósitos prácticos de comparar y correlacionar comportamientos entre diferentes sustancias que son reportados generalmente como cantidades “por mol”, no se ha encontrado una base bien definida que examine la disminución en los cambios de la capacidad calorífica. Definir una base “por átomo-gramo” es útil para algunos sistemas atómicos pesados como los vidrios calcogenuros<sup>50</sup> donde todos los enlaces en el sistema son susceptibles a rupturas térmicas.

En los vidrios inorgánicos, sin embargo, la temperatura no viola los arreglos mutuos entre los átomos de diferente tamaño ( $-CH_2-$ ,  $C_6H_5-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-NH_2$ , etc) lo que la vuelve inadecuada para comparaciones. Una base “por cuenta”, donde: «una cuenta se define como un grupo estrecho de átomos individuales que sirven como una unidad cuasi-independiente en la estructura, ha sido propuesta para los vidrios en general mostrando una contribución constante de  $\Delta C_p = 2.7 \text{ cal}/^\circ\text{C}$ <sup>51</sup> para los casos considerados». Sin embargo, la decisión de lo que constituye una cuenta en sí en un vidrio resulta la mayoría de las veces problemática por no decir arbitraria.

<sup>49</sup> Véase Angell, C.A. & Schina., p. 54. *Op. Cit.*

<sup>50</sup> Para lograr un vidrio calcogenuro es necesario un proceso mediante la amortización y recristalización local de una de las capas del material. La capa cristalizada se calienta localmente hasta una temperatura superior a su punto de fusión por medio de un impulso láser. Después, la zona se enfría con una velocidad del orden de 1010 a 1011K/s, que resulta superior a la velocidad crítica para la amortización del calcogenuro. Hecho que permite la formación de una matriz cristalizada de una marca amorfa con una conductividad eléctrica diferente.

<sup>51</sup> Angell, C.A. & Schina. *Ibidem.*

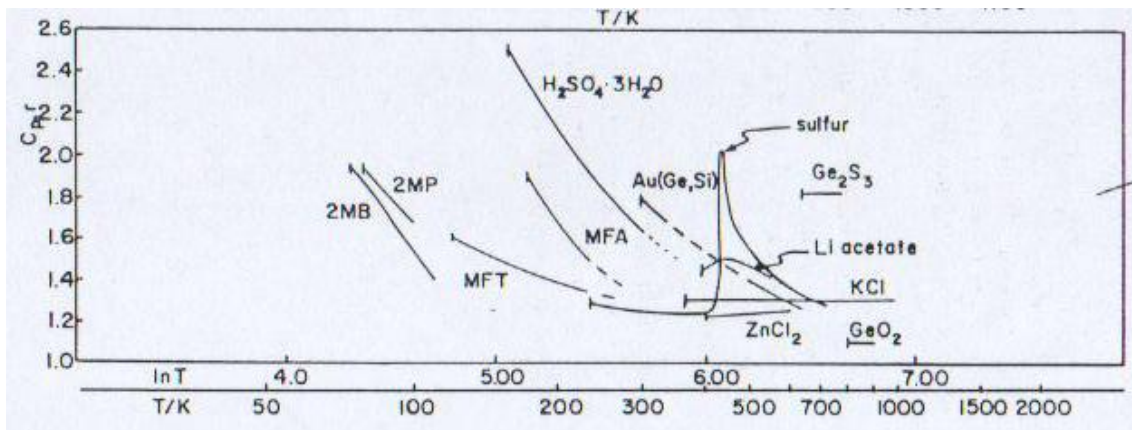


Una manera más general, pero no por ello completamente satisfactoria, de reducir los datos a una base común, resulta cuando se disminuye la capacidad calorífica a presión constante del líquido  $C_p^{líquido}$  cerca a la de la estructura fija como lo es el cristal  $C_p^{cristal}$ .

Se adoptará esta base en el siguiente trabajo, definiendo el cociente a  $T_g$  como la fragilidad térmica ( $f_T$ ) de un material.

$$f_T = \frac{C_p^{líquido}}{C_p^{cristal}} \Big|_{T=T_g} \quad [2.9]$$

Obsérvese lo que sucede en el gráfico 3:



**Figura No. 3: Comportamiento de la fragilidad termodinámica  $f_T$  vs. Temperatura a  $T > T_g$ . Las fuentes de información para los datos se obtienen de Angell, C.A. & Schina, p. 55. Op. Cit**

En la Gráfica 3 se encuentra la fragilidad térmica  $f_T$  como función de la temperatura para una colección de líquidos constituidos por diferentes tipos de partículas y de interacción. Por lo general, la fragilidad térmica disminuye conforme la temperatura aumenta. Los casos donde los líquidos están formados por átomos pesados se puede observar un valor constante de  $f_T$  conforme la temperatura aumenta. En casos muy poco comunes la razón  $f_T$  se incrementa conforme al incremento de  $T$ , para temperaturas por arriba de  $T_g$ .

La figura sugiere que los líquidos inorgánicos con estructuras a base de redes tetraédricas ( $GeO_2, BeF_2, SiO_2$ ) son particularmente estables en contra de los cambios de temperatura, mientras que los líquidos con enlaces de hidrógeno en general, y ocasionalmente líquidos moleculares y atómicos se degradan fácilmente con los cambios de temperatura. Por su parte, la aproximación de  $f_T$  para el  $KCl$  está basada meramente en experimentos de simulación computacionales reportados en la actualidad, pues esta sustancia resulta invitrificable en los experimentos realizados en el laboratorio<sup>52</sup>.

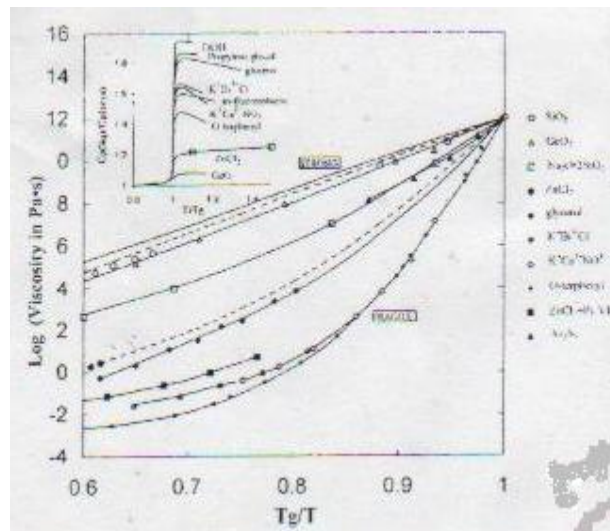
En otro orden, se ha demostrado experimentalmente que muchos polímeros muestran un estado no cristalino<sup>53</sup>; por tanto para efectos de este estudio se verá que la razón

propuesta por Angell es aproximadamente igual a  $\left( \frac{C_p^{líquido}}{C_p^{cristal}} \right)_{T=T_g}$ . Lo anterior se

puede explicar debido a que la capacidad calorífica del vidrio comparte movimientos vibracionales muy similares a los de la capacidad calorífica del cristal.

Más aún, el Gráfico 4 muestra el comportamiento de la fragilidad dinámica sugerido por Angell para una serie de materiales formados a base de moléculas pequeñas. La

respuesta termodinámica dada por la Gráfica  $\frac{C_p^{líquido}}{C_p^{cristal}}$  contra  $\frac{T_g}{T}$  se muestra en el recuadro.

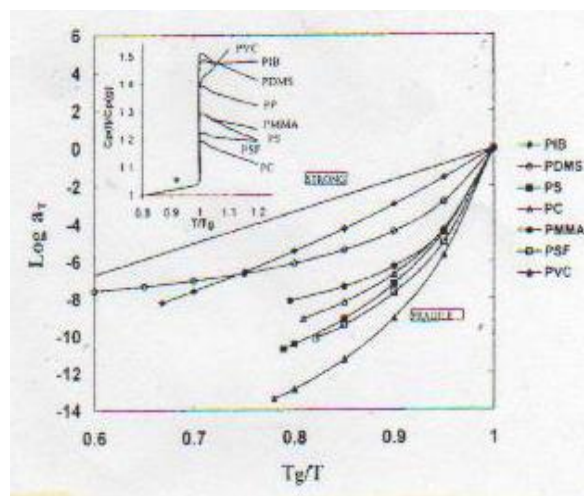


**Figura No. 4: Gráfica de Angell para la viscosidad de líquidos "fuertes" y "débiles". Como se muestra en el recuadro, el salto de  $C_p$  a  $T_g$  es generalmente grande para líquidos frágiles y pequeño para líquidos fuertes. Fuente: Huang, D & McKenna, G. (2000), p. 5623**

<sup>52</sup> Véase Angell, C.A. & Schina, ., p. 56. *Op. Cit*

<sup>53</sup> Véase Huang, D. (2001), p. 5622

Las tendencias parecen claras y las correlaciones hechas muestran que para líquidos formadores de vidrio compuestos de moléculas pequeñas, es evidente un marcado comportamiento no-Arrhenius con la temperatura. De la figura se observa un amplio cambio en la razón  $\frac{C_p^{liquido}}{C_p^{cristal}}$  en la transición vítrea. Y aunque se hablará de ello con más amplitud en el siguiente capítulo, se puede intuir ya una posible relación entre la fragilidad dinámica  $m$  y la fragilidad termodinámica  $f_T$ . Desafortunadamente, este resultado parece ser válido únicamente cuando se trata de líquidos inorgánicos ( $GeO_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $NO_3$ , glicerol, etc.), pues en el caso de los polímeros parece haber cierto tipo de irregularidades. Según se observa en el gráfico 5:



**Figura No. 5: Gráfica de Angell para el factor logarítmico de polímeros líquidos formadores de vidrio. En el recuadro se observa que el salto de  $C_p$  a  $T_g$  es más amplio para los líquidos fuertes que para los líquidos débiles. Fuente: Huang, D & McKenna, G. (2000), p. 5623. *Op. Cit.***

De la figura se obtienen los resultados para varios polímeros utilizando la representación de Angell para el factor de corrimiento logarítmico y el cociente de temperatura  $\frac{T_g}{T}$ . Los datos han sido calculados, a partir de la ecuación de *WLF* y utilizando la información procedente de la tabla 1<sup>54</sup>. Como se puede observar, mientras que muchos de los polímeros son frágiles, algunos otros como el poly(isobutileno) (*PIB*) resultan fuertes de acuerdo a la clasificación de Angell. En el recuadro de la figura, se muestra el primer ejemplo de una gráfica  $\frac{C_p^{liquido}}{C_p^{vidrio}} v_s \frac{T_g}{T}$  hecha para polímeros. Cabe señalar, que los valores correspondientes a la fragilidad termodinámica son algo pequeños en comparación con los que se observan para los líquidos formadores de vidrio a base de moléculas pequeñas que aparecen en el Gráfico 4.

<sup>54</sup> Véase la tabla 1, en el Apéndice correspondiente a este Capítulo.

Resulta de importancia, observar también, que en el recuadro de la figura existe un amplio valor para  $\frac{C_p^{liquido}}{C_p^{cristal}}$  a  $T_g$ . Los valores para la fragilidad dinámica  $m$  en la Gráfica 5 son menores que los reportados para la Gráfica 4, lo cual contradice lo esperado para el panorama energético propuesto por Angell<sup>55</sup>.

Con base en la anterior exposición, se puede decir que la fragilidad térmica  $f_T$  es quizás la manifestación dinámica de un cambio discontinuo para una propiedad termodinámica ( $\Delta C_p$ ) en la región de la transición vítrea. Por otra parte, la fragilidad dinámica  $m$ , hace hincapié en los cambios continuos de las propiedades dinámicas del sistema conforme se acercan a la temperatura de transición  $T_g$ .

Lo anterior permite preguntarse si es posible encontrar una relación entre ambos tipos de fragilidades, cuestión en la que se abundará más adelante a lo largo del siguiente capítulo.

---

<sup>55</sup> Véase Huang, D., p. 5624. *Op. Cit.*

# *Capítulo III. Relación entre la Fragilidad Dinámica y la Fragilidad Termodinámica*

## **III.1. Introducción**

En este capítulo se discutirá cómo es posible obtener una ecuación que relaciona la fragilidad dinámica ( $m$ ) con la fragilidad termodinámica ( $f_T$ ) a partir de la ecuación de Adam-Gibbs para temperaturas que se sitúen por arriba de la temperatura de transición vítrea, es decir para el intervalo  $T > T_g$ . A fin de lograrlo, se considera la definición de fragilidad dinámica desarrollada en el capítulo anterior y se aplica a la ecuación de Volger -Fulcher -Tamann<sup>56</sup> para temperaturas mayores a la de transición vítrea.

Con esto se logra obtener una expresión para la fragilidad dinámica en términos de la temperatura de transición vítrea y una temperatura de referencia ( $T_0$ ) respectivas de cada material.

Como siguiente paso, se encuentra que el mejor ajuste para la capacidad calorífica a presión constante del líquido es cuadrático y para la capacidad calorífica a presión constante del cristal es cúbica. Con base en lo anterior, es posible calcular la fragilidad termodinámica, utilizando la definición propuesta por Angell y la entropía configuracional con la definición de Moynihan<sup>57</sup>.

Se observará que la relación resultante entre las fragilidades es lineal, lo cual se comprueba por medio de un análisis de correlación al graficar la fragilidad dinámica contra la termodinámica. Además, la fragilidad dinámica obtenida por Volger-Fulcher-Tamann también se grafica contra la fragilidad termodinámica, dando como resultado una relación lineal. A partir de ello se estará en condiciones de realizar una comparación para determinar cuál ajuste de datos es el más preciso.

---

<sup>56</sup> Consúltese el desarrollo de la ecuación en la sección 5 del Capítulo 1.

<sup>57</sup> Según este autor, la diferencia de entropía configuracional es igual a la diferencia de entropía de fusión más la integral de la diferencia de capacidad calorífica para el estado líquido y el cristal a presión constante, entre la temperatura, evaluada de la temperatura de fusión hasta la temperatura de transición vítrea. Véase Moynihan, T.C.& Angell, C.A. (2000), p.131

Por otro lado, al graficar la fragilidad dinámica contra la temperatura de transición vítrea se podrá observar que los resultados son contrarios a los realizados por McKenna.

Por último se grafica la fragilidad termodinámica contra la temperatura de transición vítrea con lo cual se comprueban los resultados de Angell respecto a los líquidos frágiles, en donde se observan grandes saltos en el cociente de la capacidad calorífica a presión constante de líquido entre la capacidad calorífica a presión constante del cristal evaluada a la temperatura de transición vítrea.

### III.2. Antecedentes

Hasta ahora existen opiniones muy encontradas sobre la relación que hay entre la fragilidad dinámica y la fragilidad termodinámica. A lo largo de los años, diversos métodos han sido propuestos por varios autores con el propósito de encontrar relaciones entre ambas fragilidades.

Algunos de ellos encuentran que ambas fragilidades dependen de la trayectoria que se siga en el experimento isobárico o isocórico, concluyendo que la fragilidad dinámica ( $m$ ) “es una especie de energía de activación” conforme la temperatura se aproxima a la temperatura de transición vítrea.<sup>58</sup> Con base en lo anterior, Colucci y otros realizaron algunos experimentos para calcular la diferencia de entropía configuracional  $\Delta S_c$  entre los estados líquidos y cristalinos –la cual disminuye conforme disminuye la temperatura-, o bien al comparar la fragilidad dinámica con la termodinámica ( $f_T$ ). El resultado fue que lograron demostrar que las propiedades termodinámicas por sí solas no pueden describir el comportamiento de las fragilidades dinámicas.

Tal como se mencionó en el capítulo anterior, en el gráfico de Kauzmann<sup>59</sup>, los líquidos formadores de vidrio son clasificados de acuerdo a la rapidez que tenga el descenso de  $\frac{\Delta S}{\Delta S_m}$  como función de  $\frac{T}{T_m}$ .

Posteriormente, los trabajos de Moynihan y Angell<sup>60</sup>, enriquecieron las ideas de Kauzmann al incluir en la lista cuatro líquidos formadores de vidrio extras a los que se tenían hasta entonces. Entre éstos:  $As_2S_3$ ,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 3-bromopentano, y  $H_2O$ .

Con sus resultados se puede observar que el descenso de  $\frac{\Delta S}{\Delta S_m}$ , como función de  $\frac{T}{T_m}$ , sigue el mismo orden dado por  $\log \alpha(T)$  como función de  $\frac{T_g}{T}$ . Así, entre más rápido fuese el descenso de  $\frac{\Delta S}{\Delta S_m}$  con respecto a  $\frac{T}{T_m}$  entonces más rápido sería el

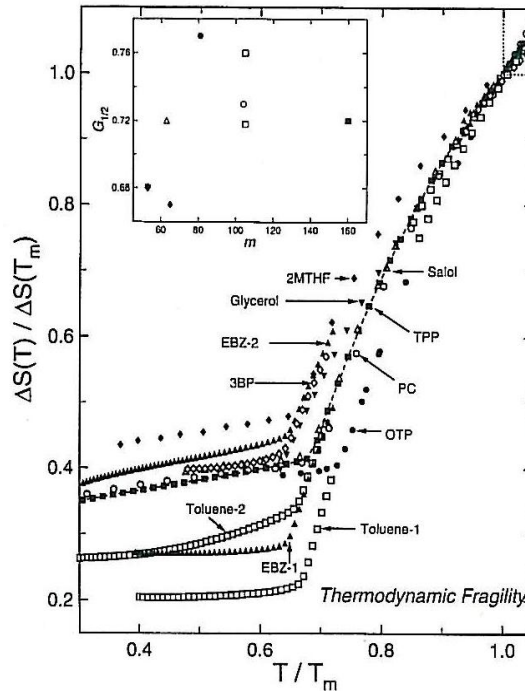
<sup>58</sup> Colucci, M.D. (2001), p. 3927

<sup>59</sup> Obsérvese el gráfico 5 del Capítulo 2.

<sup>60</sup> Angell, C. A. & Moynihan, C. T. (1999), p. 132

descenso de  $\log \alpha(T)$  al disminuir  $T_g/T$ . El rango de fragilidades dinámicas calculadas en estos experimentos fue de  $32 \leq m \leq 93$ .

Con base en los resultados anteriores, Ngai y otros<sup>61</sup> complementaron la lista de líquidos formadores de vidrio; incluyendo entre éstos: *2MTHF*, *EBZ-1*, *EBZ-2*, Tolueno-1 y *TTP*, dando como resultado el comportamiento que se observa en la siguiente gráfica:



**Figura No. 1:**  $\frac{\Delta S}{\Delta S_m}$  con respecto a  $\frac{T}{T_m}$  para los líquidos formadores de vidrio en el experimento hecho por Ngai. El recuadro muestra la fragilidad termodinámica  $G_{1/2}$  vs la fragilidad dinámica  $m$  demostrando la falta de correlación entre las dos propiedades. Extraído de la referencia Ngai, K. L. (1999), p. 10404

Para encontrar la relación entre la fragilidad dinámica  $m$  y la fragilidad térmica  $f_T$ ; se compararon los gráficos anteriores y, al contrario de lo que esperaban, se encontró que la curva dada por  $\frac{\Delta S}{\Delta S_m}$  como función de  $\frac{T}{T_m}$ , no sigue el mismo descenso mostrado por  $\log \alpha(T)$  como función de  $\frac{T_g}{T}$ . Esto los llevó a sugerir otro método

<sup>61</sup> Richert, R. & Angell, C.A. (1998), p. 9024

basado en la comparación de las fragilidades dinámicas  $m$  ó  $F_{1/2}$ <sup>62</sup> con las fragilidades termodinámicas  $G_{1/2}$  ó  $H_{1/2}$ <sup>63</sup> dadas en los recuadros de las dos gráficas.

Sin embargo, se observó que para los casos: *2MTHF*, *EBZ -1*, *EBZ -2*, Tolueno-1 y el *TPP* no existe relación entre las fragilidades dinámicas y termodinámicas.

Aunque el rango de fragilidades dinámicas calculadas en estos nuevos experimentos fue mayor a los anteriores ( $55 \leq m \leq 160$ ), los autores no pudieron llegar a estimar un vínculo que relacione las dos fragilidades. El argumento principal que ofrecieron para explicar este comportamiento es que existen variaciones en la entropía configuracional molecular ( $S_c^*$ ) y, además, porque la barrera individual de energía potencial ( $\Delta\mu$ ) obstaculiza el reordenamiento de las moléculas para cada uno de los líquidos formadores de vidrio.

En otro de sus trabajos, Angell<sup>64</sup> supone que la fragilidad dinámica ( $m$ ) sólo depende del aumento de la fragilidad termodinámica ( $f_T$ ) cuando la capacidad calorífica cambia en una vecindad cercana a  $T_g$ , y no como se pensaba antes, con los cambios de volumen o compresibilidad.

Según explica, para los líquidos inorgánicos formadores de vidrio  $m$  aumenta conforme  $f_T$  disminuye. En un experimento isobárico  $m$  disminuye conforme la presión  $P$  aumenta. Mientras que en un experimento isocórico  $m$  aumenta conforme el volumen  $V$  aumenta.

Para demostrar su hipótesis, Angell utilizó los siguientes polímeros:

PVA }  
 PPD } muestran dependencia “nula” con el coeficiente de fragilidad dinámica  
 PEA } con la presión

PMA }  
 PVS } muestran que la fragilidad dinámica  $m$  aumenta con el aumento de  
 PS } volumen específico

<sup>62</sup>  $F_{1/2}$  es otra forma de medir la fragilidad dinámica. Por definición  $F_{1/2} = \frac{2T_g}{T_{1/2}} - 1$ . Véase Ngai, K.L. (1999), p. 10403.

<sup>63</sup>  $G_{1/2}$  y  $H_{1/2}$  ambos índices son definiciones diferentes para la fragilidad termodinámica. Así:  $G_{1/2} = \frac{T_{1/2}}{T_m}$  donde

$T_{1/2}$  es la temperatura a la cual  $\frac{\Delta S}{\Delta S_m} = 0.50$ , por su parte  $H_{1/2} = \frac{T_g}{\hat{T}_{1/2}}$  donde  $\hat{T}_{1/2}$  es la temperatura a la cual

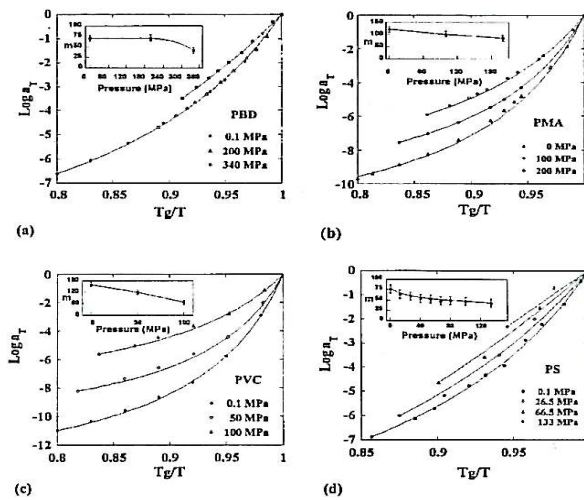
$\frac{\Delta S(T_g)}{\Delta S} = 0.50$ . Ngai, K.L. *Ibidem*.

<sup>64</sup> Véase Martínez, L.M. & Angell, C.A. (2001), p. 665

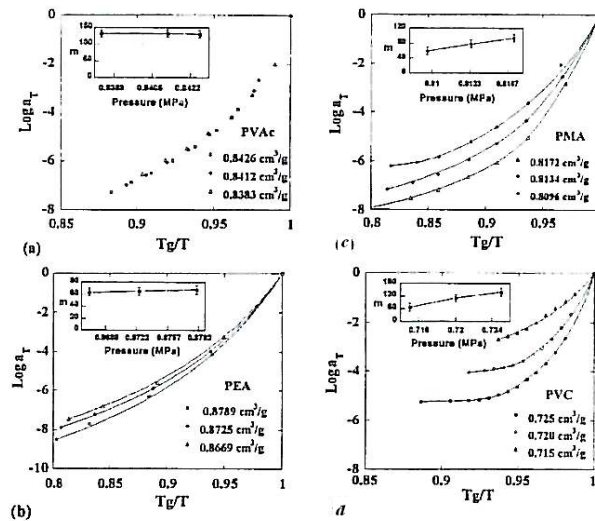


PMA }  
 PS } muestran largo descenso en  $m$  conforme la presión aumenta  
 PVS }

Lo anterior se expresa gráficamente de la siguiente forma:



**Figura No. 2: Comportamiento de la fragilidad isobárica para varios polímeros a diferentes temperaturas. En (a) La fragilidad  $m$  del polibutadieno (PBD) desciende ligeramente a 340MPa, (b) La fragilidad  $m$  del polimetilacrilato (PMA) decrece con el aumento de la temperatura, (c) y (d) La fragilidad  $m$  decrece con el aumento de la presión para el PVC y el PS. Extraído de Colucci, M.D. (2001), p. 3929**



**Figura No. 3:** Comportamiento de la fragilidad isocórica para varios polímeros a diferentes temperaturas. En (a) La fragilidad  $m$  del PVAc es independiente del volumen específico, (b) La fragilidad  $m$  del PEA se incrementa ligeramente con el aumento del volumen específico, (c) La fragilidad  $m$  del PMA aumenta con volumen específico, (d) Para el PVC la fragilidad aumenta con el volumen específico. Extraído de Colucci, M.D. *Ibidem*.

En el análisis de Angell la fragilidad dinámica está relacionada con la búsqueda de la variación en la entropía configuracional. En consecuencia, propone una corrección a la ecuación de Adam-Gibbs sustituyendo la entropía en exceso por la entropía configuracional:

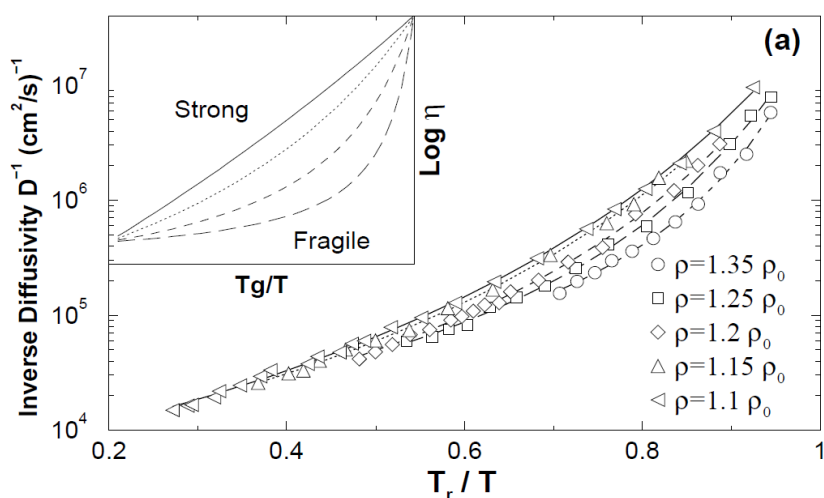
$$S_{ex} = a \cdot S_c (T - T_K) \quad [3.1]$$

Donde  $T_K$  es la temperatura de Kauzmann, en la cual la entropía en exceso  $S_{ex}$  se anula

$$S_{ex} = C \cdot S_c \quad [3.2]$$

¿Dónde está la clave? La entropía configuracional pierde relevancia a altas temperaturas y no puede dar una descripción de la difusividad del estado líquido. Habría que usar, en consecuencia, el exceso de entropía, pues ésta es capaz de relacionar a las partículas mediante el tamaño de su volumen y su interacción.

Sin embargo, hay otros autores<sup>65</sup> que utilizan métodos distintos para establecer la relación entre la fragilidad dinámica y termodinámica. Mediante sus experimentos, logran considerar los movimientos intramoleculares involucrados en el reacomodo de relajaciones secundarias. Dichos movimientos llevan a buscar soluciones donde interactúen alrededor de 1000 partículas con un comportamiento de “núcleo suavizado”, utilizando un potencial de Lennard-Jones.



**Figura No 4: Inverso de la difusividad vs.  $T_r/T$ .** Los índices de fragilidad dinámica y termodinámica se muestran en el recuadro. Los resultados se obtienen mediante simulaciones moleculares donde interactúan 204 partículas tipo A y 52 partículas tipo B mediante un potencial de Lennard-Jones, Las densidades han sido reportadas en unidades de  $\rho_0 = 2.53 \times 10^{28} m^{-3}$  ó  $\rho_0 = 1.678 gcm^{-3}$ . Extraído de Sastry. (2001), p. 6

Del gráfico anterior, se observa que la dependencia de difusividad  $D$  (propiedad dinámica por excelencia con la temperatura  $T$  y la entropía configuracional, se obtienen para varios líquidos sobre-enfriados con una amplia gama de densidades. De esta forma, los líquidos con valores bajos de densidad, corresponden a líquidos frágiles, tales como: Tolueno, Salol y *OTP*.

La temperatura de referencia  $T_r$  se obtiene mediante la extrapolación para la ecuación de *VFT*. Así  $D(T_r) = 2.44 \times 10^{-8} cm^2/s$  resulta ligeramente inferior a los valores calculados con anterioridad para  $D$ .

<sup>65</sup> Véase, p. ej.: Mital, J. (2006), p. 76102-1 ó Sastry, S. (2001), p. 2

Por su parte, A. Alegría<sup>66</sup> afirma que la corrección de Angell a la ecuación de Adam-Gibbs ( $S_{ex} = C \cdot S_c$ ) solo es válida para polímeros con una estructura simple monomérica. Sin embargo, para polímeros más complejos (*i-PP*, *LDPE*, *PS*, *a-PMMA*, *PVC*, *PET*, entre otros) se tendrá siempre una entropía residual a  $T_0$ , que es la temperatura a la cual el tiempo de relajación para los procesos  $\alpha$  divergen, y la cual se debe tomar en cuenta pues existen movimientos cooperativos intramoleculares involucrados en el reacomodo de relajaciones secundarias  $\beta$  y  $\gamma$  necesarios para poder establecer una relación entre la fragilidad dinámica y la fragilidad termodinámica.

Con base en la *ec*(3.2), se sabe que la entropía en exceso es directamente proporcional a la entropía configuracional. Al sustituir la ecuación (3.2) en la de Adam-Gibbs se tiene que:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{C}{T \cdot S_c}\right) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{C'}{T \cdot S_{ex}}\right) \quad [3.3]$$

La fragilidad dinámica se puede definir de acuerdo al resultado de Speedy<sup>67</sup>, a saber:

$$m_A = \frac{\left. \frac{d \left[ \frac{\ln(\tau(T)/\tau_0)}{\ln(\tau(T_g)/\tau_0)} \right]}{d \left( \frac{T_g}{T} \right)} \right|_{T=T_g}}{\left. \frac{1}{S_{ex}(T_g)} \left[ \frac{dS_{ex}(T)}{dT} \cdot \frac{dT}{d \left( \frac{T_g}{T} \right)} \right] \right|_{T=T_g}} = 1 - \frac{1}{S_{ex}(T_g)} \left[ \frac{dS_{ex}(T)}{dT} \cdot \frac{dT}{d \left( \frac{T_g}{T} \right)} \right]_{T=T_g} \quad [3.4]$$

Utilizando la regla de la cadena se tiene que:

$$\frac{dg(T)}{dT} = \frac{dg(T)}{d \frac{T_g}{T}} \cdot \frac{d \left( \frac{T_g}{T} \right)}{dT} = \frac{dg(T)}{d \frac{T_g}{T}} \cdot -\frac{T_g}{T^2}$$

<sup>66</sup> Alegría, A. (2005), p. 614  
 \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_. (2006), p. 24906-2

<sup>67</sup> Véase A. Alegría. (2006), p. 24906-2

Despejando de la relación anterior:

$$\frac{dg(T)}{d\frac{T_g}{T}} = -\frac{T^2}{T_g} \cdot \frac{dg(T)}{dT} \quad [3.5]$$

Aplicando el resultado de Speedy en la ecuación (3.3) y realizando las derivadas se obtiene que:

$$\left. \frac{dS_{ex}(T)}{dT} \right|_{T=T_g} = \frac{\Delta C_p}{T_g}$$

Y

$$\left. \frac{dT}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)} \right|_{T=T_g} = -\frac{T^2}{T_g} \Big|_{T=T_g} = -T_g$$

Finalmente al sustituir los dos resultados anteriores en la ecuación (3) se obtiene la expresión que relaciona la fragilidad dinámica con parámetros estrictamente termodinámicos. A saber:

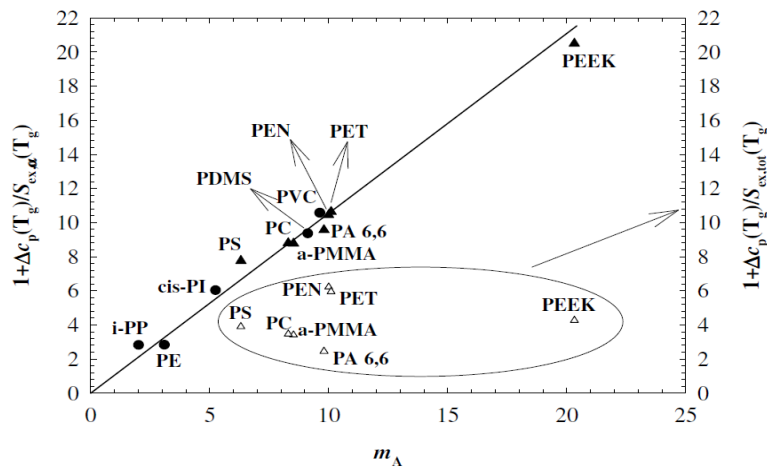
$$m_A = 1 - \frac{1}{S_{ex}(T_g)} \left( \frac{\Delta C_p}{T_g} \cdot -T_g \right)$$

Según se observa, a partir de la ecuación desarrollada por Alegría, se llega finalmente a:

$$m_A = 1 + \frac{\Delta C_p(T_g)}{S_{ex}(T_g)} \quad [3.6]$$

Resultado que necesariamente tiene que ser independiente de la temperatura. Con base en lo anterior, es posible establecer la relación entre fragilidad dinámica y fragilidad termodinámica utilizando para ello exclusivamente propiedades térmicas.

En la figura siguiente, es posible observar los resultados obtenidos mediante el uso de la ec(3.5).



**Figura No. 5:** Comparación entre la fragilidad dinámica calculada mediante el uso de la ecuación de AG y la obtenida experimentalmente. Los círculos rellenos corresponden a aquellos polímeros que cumplen con la ec(3.15) y los que se encuentran sin rellenar son aquellos donde la ecuación falla. Gráfico extraído de Alegría. (2006), p. 24906-2

Del gráfico anterior, se prueba validez la ecuación (3.5) para todos los polímeros investigados. Como se puede ver, existe una relación entre las propiedades dinámicas y termodinámicas tal como lo predice la ecuación para aquellos polímeros representados por un círculo relleno. Por otra parte, existe un grupo de polímeros (triángulos abiertos) para el cual los valores de la fragilidad dinámica obtenidos mediante la ecuación (3.5) resultan demasiado pequeños en comparación con los obtenidos experimentalmente. Esto se debe a la existencia de una entropía residual para estos materiales a la temperatura  $T_0$  que resulta significativamente mayor a la temperatura de Kauzmann  $T_k$ .

Cabe mencionar que en otra oportunidad, Wang<sup>68</sup> utilizó una ecuación que relacionó la fragilidad dinámica con el calor específico y la entalpía de fusión.

<sup>68</sup> Véase Wang. (2006), p. 70505-2.

Considérese, para su deducción, la diferencia de entalpía dada por:

$$\Delta H = H - H_s \quad [3.7]$$

Donde  $H_s$ ,  $Q_s$  y  $T_f^s$  son la entalpía, el calor y la temperatura ficticia de referencia respectivamente.

Utilizando que a la temperatura de Kauzmann  $T_k$  la entropía en exceso para un líquido formador de vidrio se anula; entonces la entropía de fusión puede escribirse mediante:

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} = \int_{T_k}^{T_m} \frac{\Delta C_p^{ex}(T)}{T} dT \quad [3.8]$$

Se sabe que:

$$\Delta C_p^{ex}(T) = C_p^{liq}(T) - C_p^{cris}(T)$$

Sin embargo para un gran número de líquidos formadores de vidrio se ha observado que  $\Delta C_p^{ex}$  sigue la relación:

$$\Delta C_p^{ex}(T) = \frac{k}{T^n} \quad [3.9]$$

Donde  $k$  es una constante específica para cada material y  $0 \leq n \leq 2$ . Cuando  $n=0$  la ecuación anterior es válida para líquidos fuertes como el  $As_2S_3$ ,  $GeO_2$  y el glicerol. En el caso de  $n=2$  la ecuación se puede utilizar para materiales metálicos. Sin embargo, para la deducción que se expone a continuación utilizaremos  $n=1$ .

De la ecuación (3.9) se puede despejar la constante  $k$

$$k = \Delta C_p^{ex}(T) \cdot T \quad [3.10]$$

Juntando los resultados correspondientes a la ecuación (3.7) y a la ecuación (3.9) se obtiene que:

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} = \int_{T_k}^{T_m} \frac{\Delta C_p^{ex}(T)}{T} dT = \int_{T_k}^{T_m} \frac{k}{T^2} dT = \frac{k}{T_k} - \frac{k}{T_m} \quad [3.11]$$

De la ecuación anterior tendremos que:

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} = k \left( \frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_m} \right) \quad [3.12]$$

Entonces:

$$\Delta H_m = k \cdot \left( \frac{T_m}{T_k} - 1 \right) \quad [3.12.a]$$

$$\frac{T_m}{T_k} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta C_p^{ex}} + 1 \quad [3.12.b]$$

Por tanto:

$$T_k = T_m \cdot \left( 1 + \frac{\Delta H_m}{T_g \cdot \Delta C_p^{ex}} \right)^{-1} \quad [3.13]$$

Por otra parte se sabe que:

$$\Delta C_p(T_g) \leq \Delta C_p^{ex}(T_g)$$

Con base a lo anterior, podremos acotar la ecuación (3.12) inferiormente

$$T_k = T_m \cdot \left( 1 + \frac{\Delta H_m}{T_g \cdot \Delta C_p^{ex}} \right)^{-1} \geq T_m \cdot \left( 1 + \frac{\Delta H_m}{T_g \cdot \Delta C_p} \right)^{-1} \quad [3.14]$$



Si se considera que  $T_g > T_k$ , entonces la ecuación anterior nos conduce a otro interesante resultado. A saber:

$$T_g \geq T_m \cdot \frac{m}{m+56} \quad [3.15]$$

Entonces:

$$\frac{T_g}{T_m} \geq \frac{m}{m+56}$$

$$\frac{T_m}{T_g} \leq 1 + \frac{56}{m}$$

$$\left( \frac{T_m}{T_g} - 1 \right)^{-1} \geq \frac{m}{56}$$

Por tanto:

$$m \leq 56 \cdot \left( \frac{T_m}{T_g} - 1 \right)^{-1} \quad [3.16]$$

De la ecuación (3.11.b) es fácil ver que:

$$\frac{T_m}{T_k} - 1 = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta C_p^{ex}}$$

Si  $T = T_k = T_g$  de la ecuación anterior se obtiene

$$\frac{T_m}{T_g} - 1 = \frac{\Delta H_m}{T_g \cdot \Delta C_p^{ex}}$$

Por lo tanto:

$$\left(\frac{T_m}{T_g} - 1\right)^{-1} = \frac{T_g \cdot \Delta C_p^{ex}}{\Delta H_m} \quad [3.17]$$

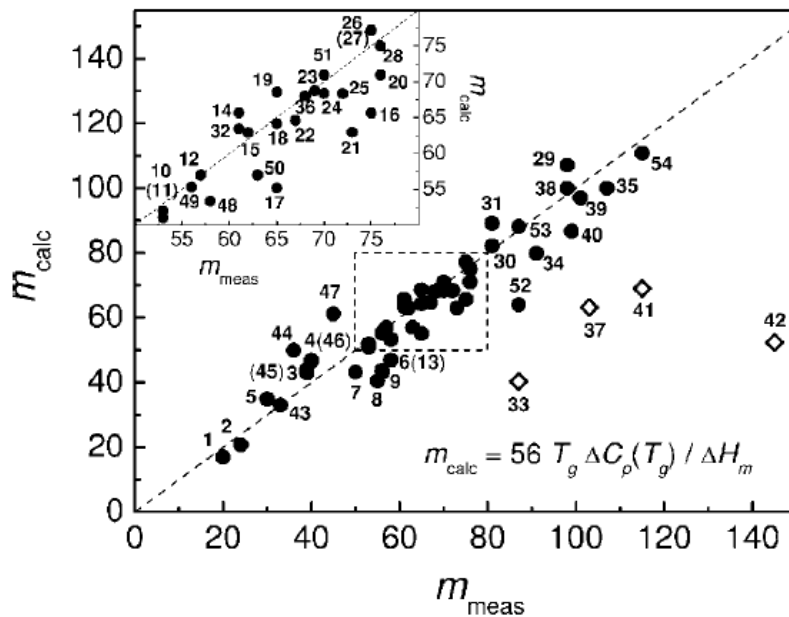
Finalmente, utilizando los resultados de las ecuaciones (3.15) y (3.16) obtenemos la expresión que relaciona la fragilidad dinámica con parámetros estrictamente termodinámicos. A saber:

$$m \leq 56 \cdot \left(\frac{T_g \cdot \Delta C_p^{ex}}{\Delta H_m}\right)$$

De esta manera:

$$m = 56 \cdot \left(\frac{T_g \cdot \Delta C_p^{ex}}{\Delta H_m}\right) \quad [3.18]$$

La ecuación anterior fue considerada totalmente empírica pues se basa en una gran cantidad de datos experimentales a partir de los cuales se logró relacionar de una manera directa las pendientes de las curvas evaluadas a la temperatura de transición vítrea  $T_g$  obtenidas con base en el gráfico de Kauzmann. Esos resultados se muestran a continuación.



**Figura No. 6:** Relación entre la fragilidad dinámica calculada  $m_{calc}$  mediante la ec(3.17) y la obtenida a través de mediciones. En el recuadro se muestran materiales en el rango de  $50 < m < 80$ . La línea punteada representa la ec(3.17). Gráfico extraído de Wang. (2006), p. 74505-2.

Del gráfico anterior se observa que los puntos que más se desvían de la recta son representados por diamantes huecos. A saber: selenio ( $S_e$ ), tolueno,  $TPP$  y decahidronaphthalene ( $DHN$ ). Los materiales que se representan por un círculo relleno son aquellos cuya fragilidad dinámica queda descrita mediante el uso de la ecuación (3.17) ya que el coeficiente de correlación reportado es  $R = 0,94$

Las ecuaciones (3.5) y (3.17) relacionan la fragilidad dinámica con las propiedades termodinámicas para líquidos formadores de vidrio. Sin embargo no logran establecer una relación directa de la fragilidad dinámica con la fragilidad termodinámica.

Una vez identificado el problema se propone que con este trabajo se pueda llegar a la relación entre la fragilidad dinámica y la fragilidad termodinámica a través de la ecuación de Adam Gibbs, utilizando datos experimentales para los calores específicos de algunos líquidos formadores de vidrio como: OTP, Salol, Maltitol y n-propanol. Como se desarrollará ampliamente a lo largo de la siguiente sección.

### III.3 Deducción de la ecuación entre la fragilidad dinámica $m$ y la fragilidad termodinámica $f_t$

En esta sección se construirá paso a paso una ecuación que relacione la fragilidad dinámica y la fragilidad termodinámica. A fin de lograrlo se utilizarán las definiciones de fragilidad dinámica y fragilidad termodinámica expuestas en el capítulo anterior.

#### III.3.1. Fragilidad Dinámica $m$

Recuérdese que la definición de fragilidad dinámica puede expresarse como:

$$m = \left. \frac{d \log \tau}{d \frac{T_g}{T}} \right|_{T=T_g} \quad [3.19]$$

Para el intervalo de temperaturas  $T > T_g$  se sabe que la ecuación de Volger-Fulcher-Tamann viene dada por:

$$-\log \tau = D + \frac{E}{T - T_0} \quad [3.20]$$

Ahora se aplicará la definición de fragilidad dinámica para el resultado anterior obteniéndose:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d \frac{T_g}{T}} -\log \tau &= \left\{ D + \frac{E}{T - T_0} \right\} = \frac{dD}{d \frac{T_g}{T}} + \frac{d}{d \frac{T_g}{T}} \frac{E}{T - T_0} = E \cdot \frac{d}{d \frac{T_g}{T}} \cdot \frac{1}{T - T_0} \\ &= E \cdot -\frac{1}{(T - T_0)^2} \cdot -\frac{T^2}{T_g} \end{aligned}$$

$$m = \frac{E \cdot T^2}{(T - T_0)^2 \cdot T_g}$$

Por definición, es necesario evaluar la ecuación anterior en la temperatura de transición vítrea para obtener:

$$m_{VFT} = \frac{E \cdot T_g}{(T_g - T_0)^2} \quad [3.21]$$

A continuación se presentan los resultados obtenidos en este trabajo para los cuatro líquidos formadores de vidrio considerados:

**Tabla 1**  
**Comparación entre la fragilidad dinámica  $m_{VFT}$  y la fragilidad dinámica reportada en otras fuentes**

Sustancia	Temperatura de referencia $T_0$ (K)	Temperatura de transición vítrea $T_g$ (K)	$m_{VFT}$	$m$
OTP	202,40	246,00	88,51	81,00
Salol	175,00	220,00	52,47	63,00
n-propanol	73,00	105,00	82,64	35,00
Maltitol	272,00	310,00	117,86	77,00

*Fuente:* Los valores para las temperaturas de transición vítrea  $T_g$  y de referencia  $T_0$  de los materiales fueron tomados de Richert, R. (1998), p. 9019. Los valores correspondientes a la fragilidad dinámica del OTP y del Maltitol fueron extraídos de Wang, L.M. (2006). p. 74508. Para el Salol y el n-propanol, los datos se obtienen a partir de Huang, D. (2000). p.5625.

### III.3.2. Fragilidad Termodinámica $f_T$

Se utilizará ahora, la definición de fragilidad termodinámica expuesta anteriormente:

$$f_T = \frac{C_p^{liquido}}{C_p^{cristal}} \quad [3.22]$$

A continuación se presentan los diferentes datos para las capacidades caloríficas a presión constante de los cuatro líquidos formadores de vidrio, con el propósito de poder calcular la fragilidad termodinámica posteriormente. Se encuentra que el mejor ajuste para la capacidad calorífica a presión constante del líquido obedece un polinomio de grado dos. Mientras que el ajuste propuesto para la capacidad calorífica a presión constante del cristal es un polinomio de grado tres.

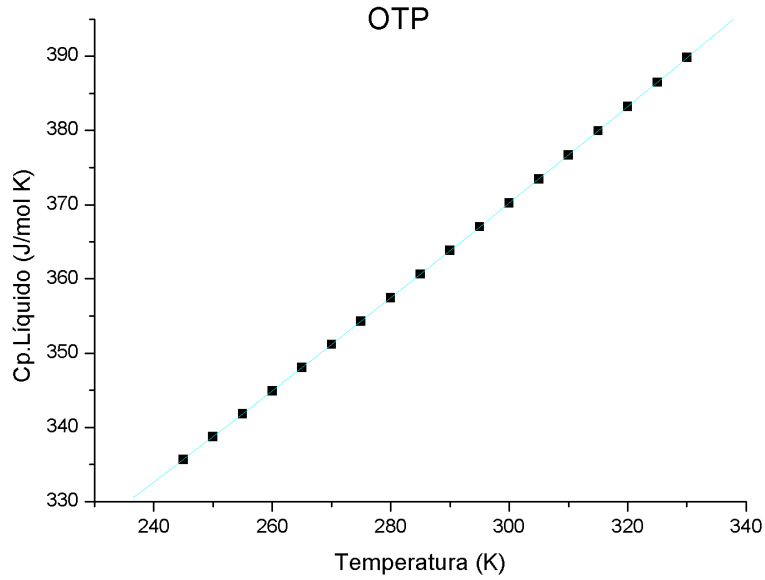
#### III.3.2.1 OTP

**Tabla 2**  
**Datos de capacidad calorífica a presión constante para el líquido y el cristal del OTP**

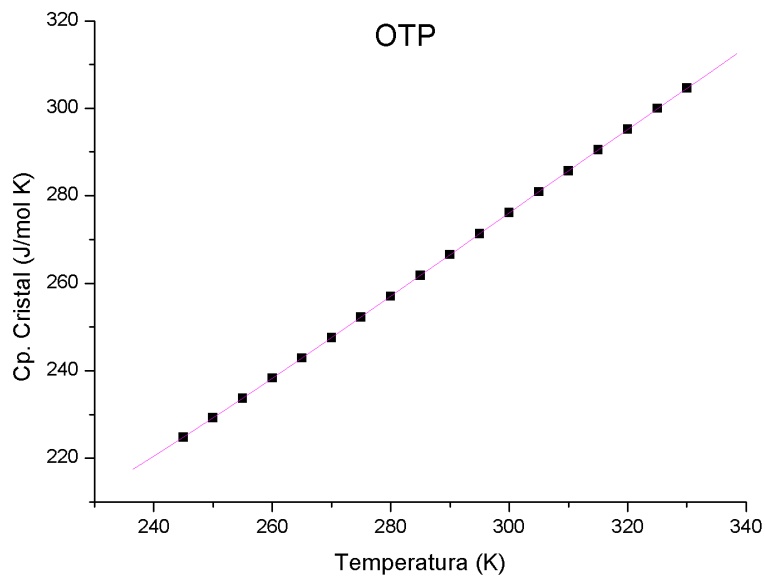
Temperatura (K)	$C_p^{liq}$ (J/ mol K)	$C_p^{cris}$ (J/ mol K)
245,00	335,68	224,82
250,00	338,75	229,25
255,00	341,84	233,75
260,00	344,94	238,31
265,00	348,05	242,92
270,00	351,18	247,58
275,00	354,32	252,28
280,00	357,48	257,01
285,00	360,64	261,77
290,00	363,83	266,55
295,00	367,02	271,34
300,00	370,23	276,14
305,00	373,46	280,94
310,00	376,70	285,72
315,00	379,95	290,50
320,00	383,21	295,25
325,00	386,49	299,97
330,00	389,79	304,65

*Fuente:* Datos fueron extraídos de la referencia [1].

Obsérvese las gráficas correspondientes a los ajustes de la tabla anterior:



**Figura No. 7: Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el líquido  $(C_p^{líquido})$  vs.  $T$  para el OTP. Elaboración de la autora a partir de los datos de la tabla 2.**



**Figura No.8: Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el cristal  $(C_p^{cristal})$  vs.  $T$  para el OTP. Elaboración de la autora a partir de los datos de la tabla 2.**

A continuación se muestran los ajustes de los dos gráficos anteriores:

**Tabla 3**  
**Ajustes para la Capacidad Calorífica a Presión Constante del líquido y del cristal utilizando OTP**

Ajuste	Ecuación	Coefficiente de correlación R <sup>2</sup>
Cuadrático	,0003x <sup>2</sup> +4,4776x+202,07	1,00
Cúbico	-9E-06x <sup>3</sup> +0,0083x <sup>2</sup> -1,51x+235,35	1,00

*Fuente: Elaboración de la autora con base a los datos de la tabla 2*

Con los ajustes obtenidos en la tabla 3 es posible calcular ahora el cambio en la capacidad calorífica a presión constante:

$$\Delta C_p(T) = C_p^{\text{liquido}} - C_p^{\text{cristal}} = -.00000924T^3 + .00801T^2 - 1.9978T - 33.4035$$

Se sabe que la temperatura de transición vítrea para el OTP es  $T_g = 246K$ ; valor que permite evaluar las capacidades caloríficas a presión constante con el propósito de calcular la fragilidad térmica.

$$C_p^{\text{liquido}}(246K) = .0003(246)^2 + .4476(246) + 202.07 = 336.2944 \text{ J/mol} \cdot K$$

$$C_p^{\text{cristal}}(246K) = -.000009(246)^3 + .0083(246)^2 - 1.5193(246) + 235.35 = 225.6999 \text{ J/mol} \cdot K$$

Finalmente aplicando la definición de fragilidad térmica  $\frac{C_p^{\text{liquido}}}{C_p^{\text{cristal}}}$  es posible calcularla para el OTP:

$$f_t = \frac{336.2944 \text{ J/mol} \cdot K}{225.6999 \text{ J/mol} \cdot K} = 1.4900$$



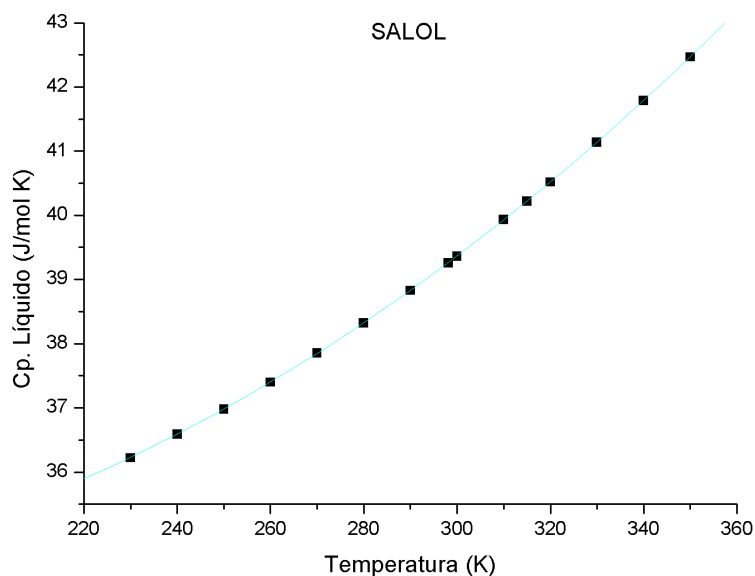
### III.3.2.2 Salol

**Tabla 4**  
**Datos de capacidad calorífica a presión constante para el líquido y el cristal del Salol**

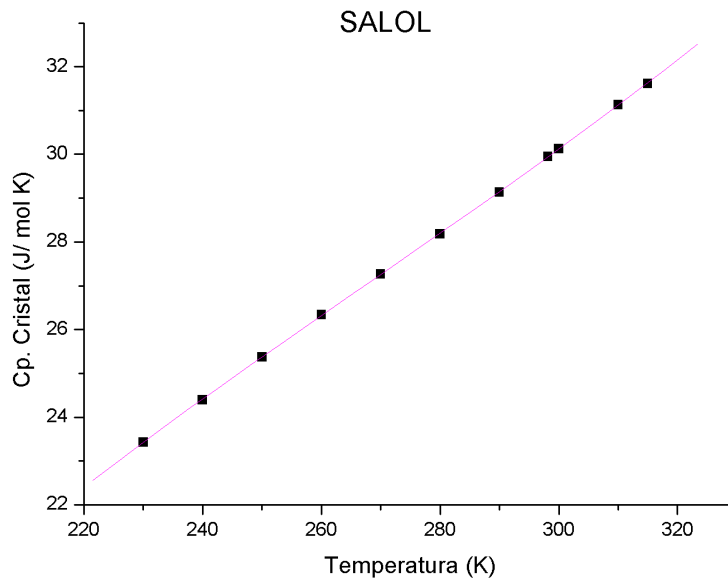
Temperatura (K)	$C_p^{liq}$ (J/ mol K)	$C_p^{cris}$ (J/ mol K)
230,00	36,22	23,43
240,00	36,59	24,40
250,00	36,98	25,38
260,00	37,4	26,34
270,00	37,85	27,27
280,00	38,32	28,18
290,00	38,83	29,14
298,15	39,26	29,95
300,00	39,36	30,13
310,00	39,93	31,13
314,97	40,22	31,62
320,00	40,52	-----
330,00	41,14	-----
340,00	41,79	-----
350,00	42,47	-----

*Fuente: Hanaya, M., et al. (2002), p. 1183-1185*

Obsérvese las gráficas correspondientes a los ajustes de la tabla anterior:



**Figura No.9: Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el líquido ( $C_p^{liquido}$ ) vs.  $T$  para el Salol. Elaboración de la autora a partir de los datos de la tabla 4.**



**Figura No. 10: Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el cristal ( $C_p^{crystal}$ ) vs.  $T$  para el Salol. Elaboración de la autora a partir de la tabla 4.**

A continuación se muestran los ajustes de los dos gráficos anteriores:

**Tabla 5**  
**Ajustes para la Capacidad Calorífica a Presión Constante del líquido y del cristal utilizando Salol**

Ajuste	Ecuación	Coeficiente de correlación $R^2$
Cuadrático	$,0001x^2 - ,0313x + 35,82$	1,00
Cúbico	$2E-06x^3 - ,0012x^2 + ,427x - 27,88$	1,00

*Fuente: Elaboración de la autora con base a los datos de la tabla 4*

Con base en los ajustes obtenidos a partir de la tabla 5 es posible calcular ahora el cambio en la capacidad calorífica a presión constante:

$$\Delta C_p(T) = C_p^{liquido} - C_p^{crystal} = -.000002T^3 + .0013T^2 - .4583T + 63.706$$

Se sabe que la temperatura de transición vítrea para el Salol es de  $T_g = 220K$ , valor que permite evaluar las capacidades caloríficas a presión constante con el propósito de calcular la fragilidad térmica.

$$C_p^{liquido}(220K) = .0001(220)^2 - .0313(220) + 35.825 = 31.7790 J/mol \cdot K$$

$$C_p^{cristal}(220K) = .000002(220)^3 - .0012(220)^2 + .427(220) - 27.881 = 28.3290 J/mol \cdot K$$

Finalmente aplicando la definición de fragilidad térmica  $\frac{C_p^{liquido}}{C_p^{cristal}}$  es posible calcularla para el Salol:

$$f_t = \frac{31.7790 J/mol \cdot K}{28.3290 J/mol \cdot K} = 1.1218$$

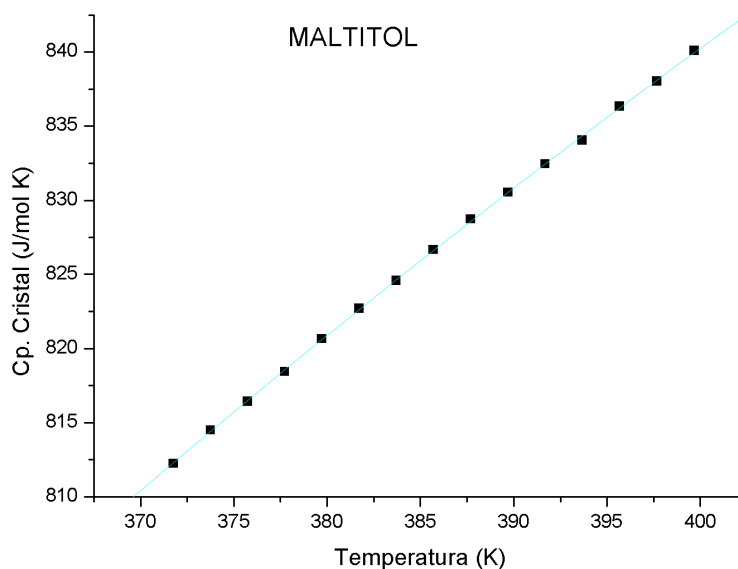
### III.3.2.3. Maltitol

**Tabla 6**  
**Datos de capacidad calorífica a presión constante para el líquido y el cristal del Maltitol**

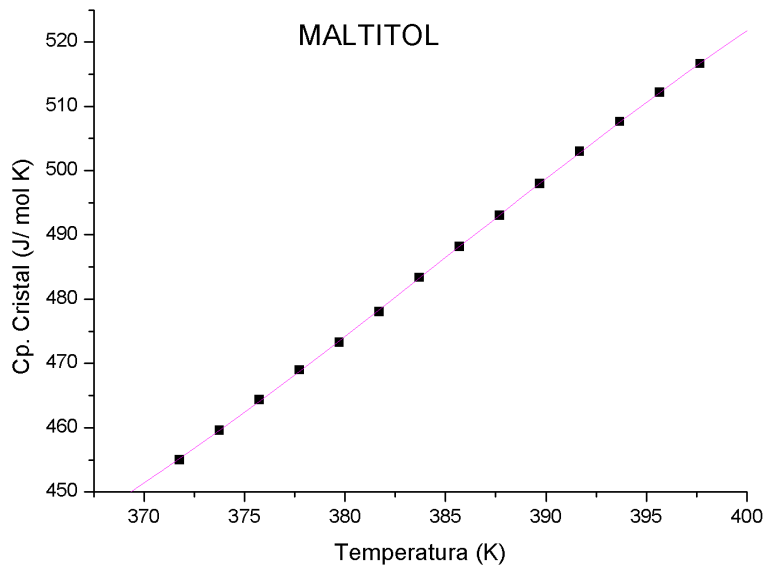
Temperatura (K)	$C_p^{liq}$ (J/ mol K)	$C_p^{cris}$ (J/ mol K)
371,76	812,26	454,97
373,75	814,51	459,60
375,74	816,45	464,38
377,73	818,45	469,01
379,72	820,67	473,29
381,71	822,70	478,07
383,70	824,60	483,38
385,70	826,68	488,16
387,69	828,74	493,05
389,69	830,55	497,99
391,68	832,45	502,97
393,68	834,05	507,63
395,67	836,35	512,18
397,67	838,03	516,66
399,67	840,10	521,32

*Fuente:* Los datos fueron extraídos de Lebrun, N. & Van Miltenburg, J.C. (2001), p. 322

Obsérvese las gráficas correspondientes a los ajustes de la tabla anterior:



**Figura No. 11:** Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el líquido ( $C_p^{cris}$ ) vs.  $T$  para el Maltitol. Elaboración de la autora a partir de los datos de la tabla 6.



**Figura No. 12: Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el cristal ( $C_p^{cristal}$ ) vs.  $T$  para el Maltitol. Elaboración de la autora a partir de los datos de la tabla 6.**

A continuación se muestran los ajustes de los dos gráficos anteriores:

**Tabla 7**  
Ajustes para la Capacidad Calorífica a Presión Constante del líquido y del cristal utilizando Maltitol

Ajuste	Ecuación	Coefficiente de correlación $R^2$
Cuadrático	$-.0026x^2+3.0095x+55,115$	,99
Cúbico	$3E-05x^3-.0314x^2+10,87x-942,74$	,99

*Fuente:* Elaboración de la autora con base a los datos de la tabla 6

Con base en los ajustes obtenidos a partir de la tabla 7 es posible calcular ahora el cambio en la capacidad calorífica a presión constante:

$$\Delta C_p(T) = C_p^{liquido} - C_p^{cristal} = -.000002T^3 + .0013T^2 - .4583T + 63.706$$

$$\Delta C_p(T) = C_p^{liquido} - C_p^{cristal} = -.00003T^3 + .0288T^2 - 7.8645T + 997.855$$

Se sabe que la temperatura de transición vítrea para el Maltitol es de  $T_g = 310K$  ; valor que permite evaluar las capacidades caloríficas a presión constante con el propósito de calcular la fragilidad térmica.

$$C_p^{líquido}(310K) = -.0026(310)^2 + 3.0095(310) + 55.115 = 738.2 \text{ J/mol} \cdot K$$

$$C_p^{cristal}(310K) = .00003(310)^3 - .0314(310)^2 + 10.874(310) - 942.74 = 304.39 \text{ J/mol} \cdot K$$

Finalmente aplicando la definición de fragilidad térmica  $\frac{C_p^{líquido}}{C_p^{cristal}}$  es posible calcularla para el Maltitol:

$$f_i = \frac{738.2 \text{ J/mol} \cdot K}{304.39 \text{ J/mol} \cdot K} = 2.4251$$

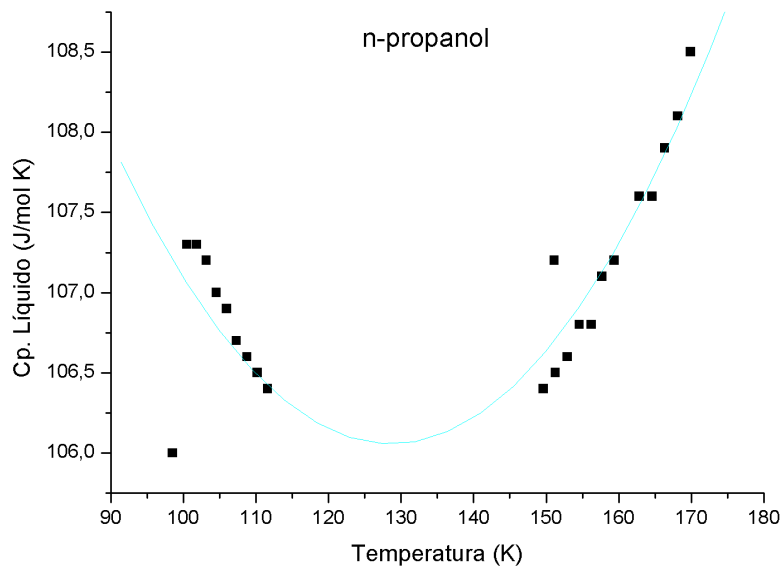
### III.3.2.4. n-propanol

**Tabla 8**  
**Datos de capacidad calorífica a presión constante para el líquido y el cristal del n-propanol**

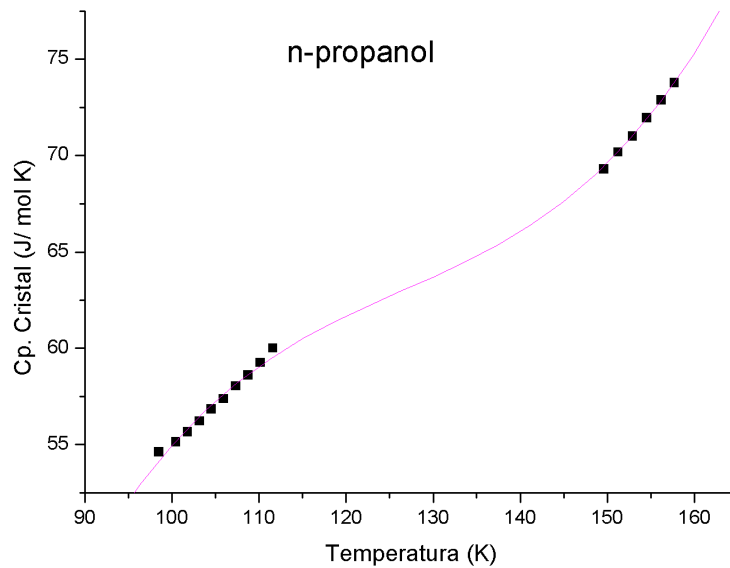
Temperatura (K)	$C_p^{liq}$ (J/ mol K)	$C_p^{cris}$ (J/ mol K)
98,50	106,00	54,63
100,45	107,30	55,13
101,80	107,30	55,66
103,17	107,2	56,23
104,54	107,00	56,84
105,93	106,90	57,39
107,33	106,70	58,05
108,74	106,60	58,61
110,16	106,50	59,27
11,60	106,40	60,01
149,62	106,40	69,30
151,25	106,50	70,18
152,89	106,60	71,00
154,54	106,80	71,96
156,21	106,80	72,88
157,68	107,10	73,77
159,38	107,20	-----
161,10	107,20	-----
162,84	107,60	-----
164,58	107,60	-----
166,34	107,90	-----
168,11	108,10	-----
169,89	108,50	-----

*Fuente:* Los datos fueron extraídos de Takahara, S. (1994), p. 262-263.

Obsérvese las gráficas correspondientes a los ajustes de la tabla anterior:



**Figura No. 13:** Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el líquido ( $C_p^{\text{líquido}}$ ) vs.  $T$  para el *n*-propanol. Elaboración de la autora a partir de los datos de la tabla 8.



**Figura No. 14:** Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el cristal ( $C_p^{\text{cristal}}$ ) vs.  $T$  para el *n*-propanol. Elaboración de la autora a partir de los datos de la tabla 8.



A continuación se muestran los ajustes de los dos gráficos anteriores:

**Tabla 9**  
**Ajustes para la Capacidad Calorífica a Presión Constante del líquido y del cristal utilizando n-propanol**

Ajuste	Ecuación	Coefficiente de correlación R <sup>2</sup>
Cuadrático	$7E-5x^2 - .0068x + 106,65$	,31
Cúbico	$6E-05x^3 - .0188x^2 + 2,475x + 61,27$	,99

*Fuente: Elaboración de la autora con base a los datos de la tabla 8*

Con base en los ajustes obtenidos a partir de la tabla 9 es posible calcular ahora:

$$\Delta C_p(T) = C_p^{liquido} - C_p^{cristal} = -.00006T^3 + .01887T^2 - 2.4818T + 167.772$$

Se sabe que la temperatura de transición vítrea para el n-propanol es de  $T_g = 105K$ ; valor que permite evaluar las capacidades caloríficas a presión constante con el propósito de calcular la fragilidad térmica.

$$C_p^{liquido}(105K) = .00007(105)^2 - .0068(105) + 106.65 = 106.70775 \text{ J/mol} \cdot K$$

$$C_p^{cristal}(105K) = .00006(105)^3 - .0188(105)^2 + 2.475(105) - 61.272 = 60.7905 \text{ J/mol} \cdot K$$

Finalmente aplicando la definición de fragilidad térmica  $\frac{C_p^{liquido}}{C_p^{cristal}}$  es posible calcularla para el n-propanol:

$$f_t = \frac{106.70775 \text{ J/mol} \cdot K}{60.7905 \text{ J/mol} \cdot K} = 1.7553$$

Un resumen de los cálculos hechos en esta sección para los cuatro líquidos formadores de vidrio se ofrece a continuación en la siguiente tabla:

**Tabla 10**  
**Comparación entre la fragilidad termodinámica obtenida  $f_t$  y la fragilidad termodinámica reportada en otras fuentes**

Sustancia	Fragilidad termodinámica obtenida $f_t$	Fragilidad termodinámica reportada
OTP	1,49	1,47
Salol	1,12	1,71
Maltitol	2,42	-----
n-propanol	1,75	1,89

*Fuente:* Los valores de la fragilidad termodinámica para todas las sustancias fueron extraídos de Wang, L.M. (2006). p. 74508.

### III.3.3. Cálculo para la Entropía Configuracional ( $S_c$ )

Una vez calculadas ambas fragilidades, se empleará la definición dada por Moynihan para la entropía configuracional. A saber:

$$\Delta S_c = \Delta S^{liquido} - \Delta S^{cristal}$$

Entonces:

$$\Delta S^{liquido} = \Delta S_c + \Delta S^{cristal} \quad [3.23]$$

Además, según este mismo autor:

$$S_c(T) = \Delta S_{fus} + \int_{T_{fus}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad [3.24]$$

En resumen para los cuatro líquidos formadores de vidrio tendremos que:

**Tabla 11**  
Comparación entre la entropía configuracional  $S_c$  y la entropía configuracional reportada en otras fuentes

Sustancia	Entropía configuracional obtenida $S_c$ (J/mol K)	Entropía configuracional reportada (J/mol K)
OTP	22,99	,28
Salol	35,84	,30
Maltitol	20,18	-----
n-propanol	23,08	,21

*Fuente:* Los valores de la entropía configuracional para todas las sustancias fueron extraídos de Moynihan, C. (2000). p. 135.

### III.3.4. Ecuación lineal entre $m$ y $f_t$

Ahora ya se cuenta con las herramientas fundamentales para poder desarrollar la ecuación; entonces bastará con recordar la definición de fragilidad termodinámica dada por la ecuación (3.22):

$$f_T = \frac{C_p^{\text{liquido}}}{C_p^{\text{cristal}}} = \frac{T \cdot \frac{d\Delta S^{\text{liquido}}}{dT}}{T \cdot \frac{d\Delta S^{\text{cristal}}}{dT}} = \frac{d\Delta S^{\text{liquido}}}{d\Delta S^{\text{cristal}}}$$

Si ahora se sustituye la ecuación (3.23) en la ecuación (3.22) se tiene que:

$$f_T = \frac{d(\Delta S_c + \Delta S^{\text{cristal}})}{d\Delta S^{\text{cristal}}} = \frac{d\Delta S_c}{d\Delta S^{\text{cristal}}} + \frac{d\Delta S^{\text{cristal}}}{d\Delta S^{\text{cristal}}} = \frac{d\Delta S_c}{d\Delta S^{\text{cristal}}} + 1$$

Entonces:

$$\frac{d\Delta S_c}{dT} = (f_T - 1) \cdot \frac{d\Delta S^{\text{cristal}}}{dT} \quad [3.25]$$

De la ecuación anterior se puede ver que:

$$\frac{d\Delta S^{crystal}}{dT} = \frac{C_p^{crystal}}{T} \quad [3.26]$$

Ahora bien, a fin de establecer una ecuación que relacione la fragilidad dinámica y la termodinámica, se tomará como punto de partida la ecuación de Adam-Gibbs.

$$-\log \frac{\tau}{\tau_s} = C \cdot \left\{ \frac{1}{T_s \cdot S_c(T_s)} - \frac{1}{T \cdot S_c(T)} \right\} \quad [3.27]$$

Utilizando las propiedades de los logaritmos en la ecuación anterior se obtiene que:

$$-\{\log \tau - \log \tau_s\} = C \cdot \left\{ \frac{1}{T_s \cdot S_c(T)} - \frac{1}{T \cdot S_c(T)} \right\},$$

donde:

$$C = 2.303 \left( \frac{\Delta\mu \cdot S_c^*}{k_B} \right) \quad [3.28]$$

Invocando nuevamente la ec (3.19) se tiene que:

$$m = \left. \frac{d \log \tau}{d \frac{T_g}{T}} \right|_{T=T_g}$$

Ahora se utilizará el resultado de la ecuación (3.5) de este capítulo, a saber:

$$\frac{dg(T)}{d \frac{T_g}{T}} = -\frac{T^2}{T_g} \cdot \frac{dg(T)}{dT}$$

Con base en los resultados anteriores al derivar la ecuación (3.26) de Gibbs se obtiene que:

$$\frac{d}{d\frac{T_g}{T}} - \{\log \tau - \log \tau_s\} = \frac{d}{d\frac{T_g}{T}} C \cdot \left\{ \frac{1}{T_s \cdot S_c(T_s)} - \frac{1}{T \cdot S_c(T)} \right\}$$

$$\frac{d}{d\frac{T_g}{T}} - \log \tau = \frac{dC}{d\frac{T_g}{T}} \cdot \left\{ \frac{1}{T_s \cdot S_c(T_s)} - \frac{1}{T \cdot S_c(T)} \right\} + C \frac{d}{d\frac{T_g}{T}} \left\{ \frac{1}{T_s \cdot S_c(T_s)} - \frac{1}{T \cdot S_c(T)} \right\},$$

donde:

$$\frac{d}{d\frac{T_g}{T}} \left( \frac{1}{T_s S_c(T_s)} \right) = 0$$

Ahora bien, si se sustituye este resultado en la última ecuación se obtiene:

$$\frac{d}{d\frac{T_g}{T}} - \log \tau = \frac{dC}{d\frac{T_g}{T}} \cdot \left\{ \frac{1}{T_s \cdot S_c(T_s)} - \frac{1}{T \cdot S_c(T)} \right\} + C \frac{d}{d\frac{T_g}{T}} \left\{ - \frac{1}{T \cdot S_c(T)} \right\}$$

$$\frac{d}{d\frac{T_g}{T}} - \log \tau = - \frac{T^2}{T_g} \cdot \frac{dC}{dT} \left\{ \frac{1}{T_s \cdot S_c(T_s)} - \frac{1}{T \cdot S_c(T)} \right\} + C \cdot - \frac{T^2}{T_g} \cdot \frac{d}{dT} \left\{ - \frac{1}{T \cdot S_c(T)} \right\}$$

$$\frac{d}{d\frac{T_g}{T}} - \log \tau = -\frac{T^2}{T_g} \cdot \frac{dC}{dT} \left\{ \frac{1}{T_s \cdot S_c(T_s)} - \frac{1}{T \cdot S_c(T)} \right\} + C \cdot \frac{T^2}{T_g} \left\{ -\frac{1}{T^2} \cdot \frac{1}{S_c(T)} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{S_c^2(T)} \cdot \frac{d\Delta S_c(T)}{dT} \right\}$$

Si se sustituye el resultado de la ecuación (3.24) en el lado derecho de la expresión anterior se obtiene:

$$\frac{d}{d\frac{T_g}{T}} - \log \tau = \frac{T^2}{T_g} \cdot \frac{dC}{dT} \left\{ \frac{1}{T \cdot S_c(T_s)} - \frac{1}{T_s \cdot S_c(T)} \right\} - \frac{T^2}{T_g} \cdot C \cdot \left\{ \frac{1}{T^2 \cdot S_c(T)} + \frac{1}{T \cdot S_c^2(T)} \cdot (f_T - 1) \cdot \frac{d\Delta S_c^{crystal}}{dT} \right\}$$

Ahora considérese el resultado de la ecuación (3.25) en la parte derecha de la ecuación anterior

$$\frac{d}{d\frac{T_g}{T}} - \log \tau = \frac{T^2}{T_g} \cdot \frac{dC}{dT} \left\{ \frac{1}{T \cdot S_c(T)} - \frac{1}{T_s \cdot S_c(T_s)} \right\} - C \cdot \frac{T^2}{T_g} \cdot \left\{ \frac{1}{T^2 \cdot S_c(T)} + \frac{1}{T \cdot S_c^2(T)} \cdot (f_T - 1) \cdot \frac{C_p^{crystal}}{T} \right\}$$

Para cumplir con la definición de la ecuación (3.19) se considera  $T = T_g = T_s$

$$\frac{d}{d\frac{T_g}{T}} - \log \tau = \frac{T_g^2}{T_g} \cdot \frac{dC}{dT} \left\{ \frac{1}{T_s \cdot S_c(T_s)} - \frac{1}{T_s \cdot S_c(T_s)} \right\} - C \cdot \frac{T_g^2}{T_g} \cdot \left\{ \frac{1}{T_g^2 \cdot S_c(T_g)} + \frac{1}{T_g \cdot S_c^2(T_g)} \cdot (f_T - 1) \cdot \frac{C_p^{crystal}}{T_g} \right\}$$

Simplificando:

$$-m = -C \cdot T_g \cdot \left\{ \frac{1}{T_g^2 \cdot S_c(T_g)} + \frac{1}{T_g^2 \cdot S_c^2(T_g)} (f_T - 1) \cdot C_p^{crystal} \right\}$$

$$-m = -C \cdot \left\{ \frac{1}{T_g \cdot S_c(T_g)} (f_T - 1) \cdot C_p^{crystal} + \frac{1}{T_g \cdot S_c(T_g)} \right\}$$

Por lo tanto:

$$m = C \cdot \left\{ \frac{1}{T_g \cdot S_c(T_g)} (f_T - 1) \cdot C_p^{crystal} + \frac{1}{T_g \cdot S_c(T_g)} \right\} \quad [3.29]$$

Reescribiendo la ecuación anterior se tiene que:

$$m = \frac{C}{T_g \cdot S_c^2(T_g)} \cdot C_p^{crystal} \cdot f_T - \frac{C}{S_c^2(T_g)} \cdot C_p^{crystal} + \frac{C}{T_g \cdot S_c(T_g)}$$

Con base en la ecuación anterior se puede definir dos constantes. A saber:

$$\beta = \frac{C}{T_g \cdot S_c^2(T_g)} \cdot C_p^{crystal} \quad [3.30]$$

$$A_t = -\frac{C}{T_g \cdot S_c^2(T_g)} \cdot C_p^{crystal} + \frac{C}{T_g \cdot S_c(T_g)} = -\beta + \frac{C}{T_g S_c(T_g)} \quad [3.31]$$

Los resultados anteriores permiten establecer una relación lineal entre la fragilidad dinámica ( $m$ ) y la fragilidad termodinámica ( $f_T$ ) a la temperatura de transición vítrea  $T_g$ . Por lo que:

$$m_{AG} = \beta f_T + A_t \quad [3.32]$$

### III.3.5. Cálculo de dimensiones para la ecuación propuesta

Se comprobará ahora que las dimensiones para la ecuación propuesta sean adecuadas.

$$[1]f_T = \frac{C_p^{liquido}}{C_p^{crystal}} \left[ \frac{\frac{J}{mol \cdot K}}{\frac{J}{mol \cdot K}} \right]$$

$$\left[ \frac{J}{mol} \right] \frac{d\Delta S_c}{dT} = (f_T - 1) \cdot \frac{d\Delta S^{crystal}}{dT} \left[ \frac{J}{mol} \right]$$

$$\left[ \frac{J}{mol} \right] C = S_\infty \cdot E \left[ \frac{J}{mol \cdot K} \cdot K \right]$$



$$\beta = \frac{C}{T_g \cdot S_c^2(T_g)} \cdot C_p^{crystal} \left[ \frac{\frac{J}{mol}}{K \cdot \frac{J^2}{mol^2 \cdot K^2}} \cdot \frac{J}{mol \cdot K} \right] = [1]$$

$$A_t = -\frac{C}{T_g \cdot S_c^2(T_g)} \cdot C_p^{crystal} + \frac{C}{T_g \cdot S_c(T_g)}$$

$$A_t = -\beta + \frac{C}{T_g \cdot S_c(T_g)} = [1] + \left[ \frac{\frac{J}{mol}}{K \cdot \frac{J}{mol \cdot K}} \right] = [1] + [1]$$

$$[1]m = \beta \cdot f_T + A_t [1 \cdot 1 + 1]$$

El análisis anterior demuestra que tanto la fragilidad dinámica, la fragilidad termodinámica y las constantes obtenidas de la ecuación de Adam Gibbs deben ser adimensionales.

### III.3.6. Cálculo de la constantes $C$ , $\beta$ y $A_k$ en la ecuación de Adam-Gibbs

En este último paso, se calculará el valor numérico para las constantes de la ecuación (3.31).

Para obtener el valor numérico de la constante  $C$  se utilizan los resultados propuestos por Richert<sup>69</sup>. Entonces, al igualar las ecuaciones de Adam-Gibbs y de Volger Fulcher Tamann se obtiene que:

$$\frac{E}{(T - T_0)} = \frac{C}{(S_c(T) \cdot T)} \quad [3.33]$$

En la ecuación anterior se requiere que  $T = T_k$ , entonces:

$$S_c(T) = S_\infty \left( 1 - \frac{T_k}{T} \right) \quad [3.34]$$

Al hacer que  $T \rightarrow \infty$  en la ecuación anterior, se tiene que:

$$\lim S_c(T) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left( S_\infty \cdot \left( 1 - \frac{T_k}{T} \right) \right)$$

$$S_\infty = \frac{C}{E} \quad [3.35]$$

Si se despeja la constante  $C$  de la ecuación anterior:

$$C = S_\infty \cdot E \quad [3.36]$$

---

<sup>69</sup> Richert, R. & Angell, C.A. (1998), p. 9018

En resumen para los cuatro líquidos formadores de vidrio tendremos que:

**Tabla 12**  
Valores numéricos para las constantes  $A$  y  $B$  de la  $ec(3.31)$ . La constante  $C$  se obtiene mediante el uso de la  $ec(3.35)$

Sustancia	Constante $A$	Constante $B$	Constante $C$ (J / mol)
OTP	-146,43	163,05	93981,60
Salol	1,77	6,69	66847,20
Maltitol	-154,59	165,57	68708,06
n-propanol	-38,51	62,09	27339,04

*Fuente:* Los valores numéricos para las tres columnas son encontrados en este trabajo

### III.4. Resultados y Discusión

#### III.4.1. Relación entre $m$ y $f_t$

A lo largo de la sección anterior se mostraron los procedimientos y cálculos para encontrar los diferentes parámetros involucrados en la ecuación (3.31) que relacionan ambas fragilidades.

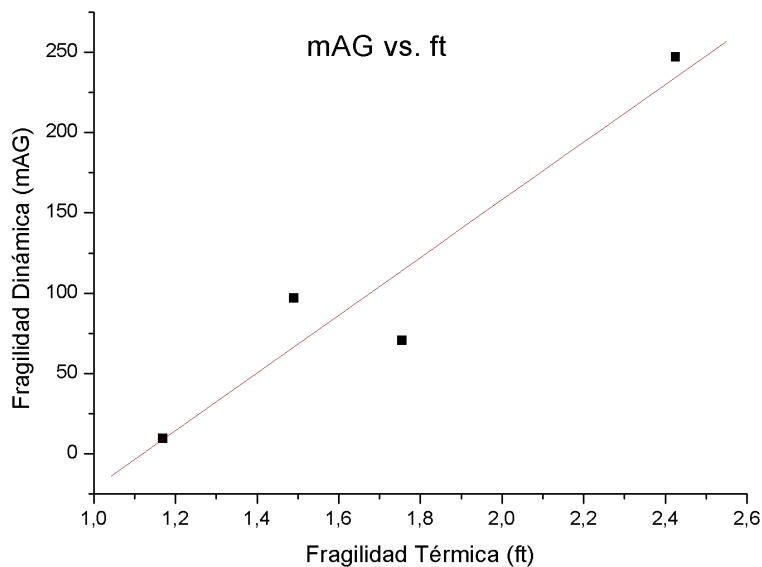
A continuación se exponen los resultados de las tres secciones anteriores para los cuatro líquidos formadores de vidrio:

**Tabla 13**  
Valores numéricos para los parámetros encontrados por medio de las ecuaciones (3.29) a (3.31) y (3.20) de los líquidos formadores de vidrio utilizados.

Sustancia	$T_g$ (K)	Constante $\beta$	Constante $A$	$m_{AG}$	$m_{VFT}$	$f_t$
OTP	246,00	163,05	-146,43	96,92	88,51	1,49
Salol	220,00	6,69	1,77	9,50	52,47	1,12
Maltitol	310,00	165,57	-154,59	246,93	117,86	2,42
n-propanol	105,00	62,09	-38,51	70,47	82,64	1,75

**Fuente:** Los valores para la temperatura de transición vítrea  $T_g$  de los materiales fueron tomados de Richert, R. (1998), p. 9019. Los demás valores de la tabla son encontrados en este trabajo.

Con base en la tabla anterior, se graficarán los valores correspondientes a la fragilidad dinámica obtenidos mediante la ecuación de Adam-Gibbs ( $m_{AG}$ ) contra la fragilidad termodinámica ( $f_t$ ) obteniéndose el siguiente comportamiento:

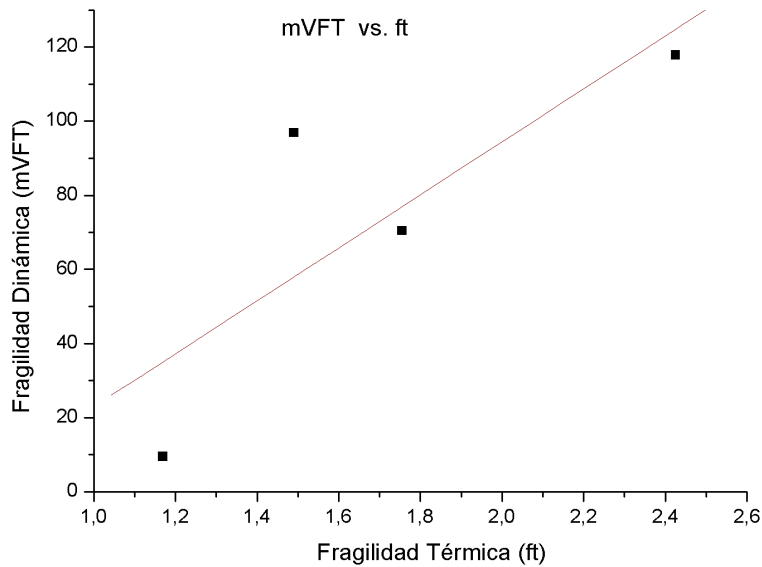


**Figura No. 15: La relación entre la fragilidad dinámica  $m$  calculada utilizando la ec(3.31) y la fragilidad termodinámica  $f_t$  es lineal. El coeficiente de correlación  $R^2 = .90$  sugiere una buena aproximación. Elaboración de la autora.**

En el gráfico anterior se observa una correlación lineal entre ambas fragilidades. Para algunas de las sustancias utilizadas como el *OTP* y el n-propanol existe una desviación ya sea por arriba o por debajo de la recta. Este comportamiento coincide con las ideas propuestas por McKenna<sup>70</sup> cuando identifica una ligera dependencia entre la fragilidad dinámica  $m$  con respecto a la fragilidad termodinámica  $f_t$  para líquidos formadores de vidrio a base de moléculas orgánicas pequeñas y para aquellos con enlaces de hidrógeno. Sin embargo, entre los líquidos formadores de vidrio con enlaces de hidrógeno, estas afirmaciones no aplican plenamente cuando se trata del Matitol y del Salol, pues su comportamiento no se aleja significativamente de la recta, es decir que se advierte una relación mayor que la propuesta en la literatura.

Ahora se graficarán los valores de la tabla 13 correspondientes a la fragilidad dinámica calculada a partir de la ecuación de Volger Fulcher Tamann ( $m_{VFT}$ ) contra la fragilidad termodinámica ( $f_t$ ) obteniéndose el siguiente comportamiento:

<sup>70</sup> Véase Mc Kenna, B. (2000), p. 3932



**Figura No.16:** La relación entre la fragilidad dinámica  $m$  calculada utilizando la  $ec(3.20)$  y la fragilidad termodinámica  $f_t$  es más ligera para los cuatro líquidos formadores de vidrio que en el caso anterior. Elaboración de la autora.

Como se observa en el gráfico anterior, la dependencia entre la fragilidad dinámica  $m$  con respecto a la fragilidad termodinámica  $f_t$  es menos satisfactoria que en el caso anterior para los cuatro líquidos formadores de vidrio utilizados.

Para una comparación más precisa de los dos gráficos anteriores, se ofrece un resumen en la siguiente tabla.

**Tabla 14**  
Resultados del análisis de regresión lineal al graficar  $m$  vs.  $f_t$  comparando las ecuaciones (3.20) y (3.31) para los cuatro líquidos formadores de vidrio.

Gráfica	Ajuste	Pendiente	Ordenada al origen	Coefficiente de correlación ( $R^2$ )
1	$179,49x-200,95$	179,49	-200,95	,90
2	$71,45x-48,48$	71,45	-48,48	,65

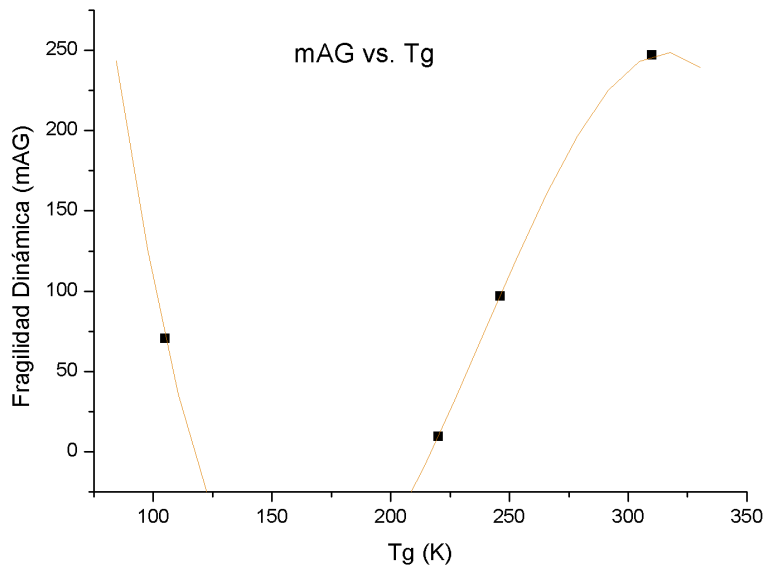
*Fuente:* Elaboración de la autora.

En los dos capítulos anteriores se clasificaron los líquidos formadores de vidrio mediante las definiciones de Angell. Mientras los llamados líquidos fuertes siguen un comportamiento del tipo Arrhenius al depender sus propiedades dinámicas (viscosidad y tiempo de relajación) con la temperatura; por contraste el comportamiento de los líquidos frágiles puede ser descrito mediante las ecuaciones de Volger-Fulcher-Tamann (*VFT*) o bien de Williams-Landel- Ferry (*WLF*)<sup>71</sup>.

Las ideas anteriores, permiten pensar en establecer una relación entre la fragilidad dinámica (véase la ecuación 3.14) y la temperatura de transición vítrea  $T_g$ .

### III.4.2. Relación entre $m$ y $T_g$

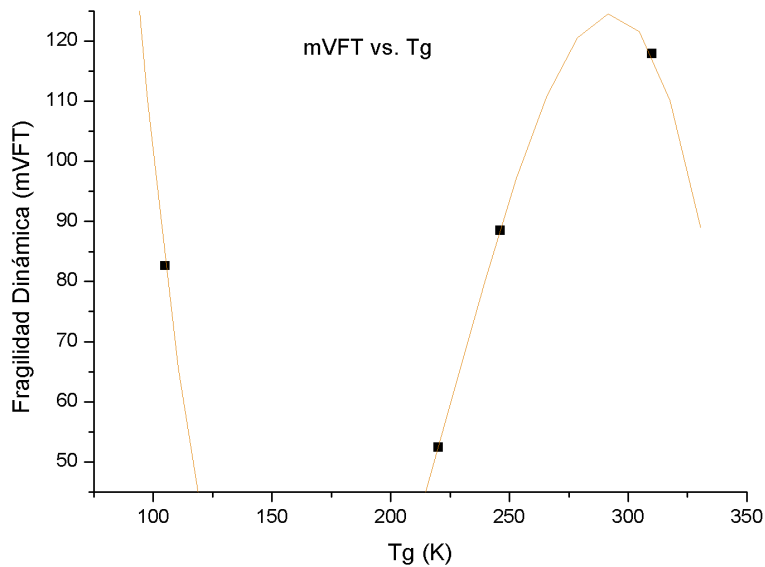
Una vez más, se utilizarán los valores correspondientes a la tabla 13. Obsérvese lo que sucede al graficar los valores correspondientes a la fragilidad dinámica obtenida mediante la ecuación de Adam-Gibbs ( $m_{AG}$ ) contra los valores de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para los cuatro líquidos formadores de vidrio:



**Figura No. 17: Relación entre la fragilidad dinámica  $m$  calculada utilizando la ec.(3.31) y la temperatura de transición vítrea  $T_g$ .  
Elaboración de la autora.**

<sup>71</sup> Consúltense las ecuaciones (15) y (16) referentes a la sección 4 del Capítulo 1.

Si ahora se grafican los valores correspondientes a la fragilidad dinámica obtenida mediante la ecuación de Volger-Fulcher-Tamann ( $m_{VFT}$ ) contra los valores temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para los cuatro líquidos formadores de vidrio:



**Figura No. 18: Relación entre la fragilidad dinámica  $m$  calculada utilizando la  $ec(3.20)$  y la temperatura de transición vítrea  $T_g$ . Elaboración de la autora.**

En los dos gráficos anteriores se observa una correlación cúbica entre la fragilidad dinámica  $m$  y la temperatura de transición vítrea  $T_g$ . Estos resultados contradicen en cierta manera los propuestos por Mc Kenna y otros autores que afirman que la dependencia es del tipo lineal<sup>72</sup>, además de inexistente para líquidos formadores de vidrio a base de moléculas orgánicas pequeñas como el OTP y muy pequeña para aquellos con enlaces de hidrógeno.

Cabe señalar que la mayoría de los líquidos utilizados presentan fragilidades menores a 100. Se puede decir entonces que, mientras más elevado sea el valor de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  de un material tiende a comportarse más frágilmente.

<sup>72</sup> Para ver la relación lineal propuesta por McKenna entre la fragilidad dinámica y la temperatura de transición vítrea consúltense la sección 2 y 3 del Apéndice 3.



Para una comparación más precisa de los dos gráficos anteriores, se ofrece un resumen en la siguiente tabla:

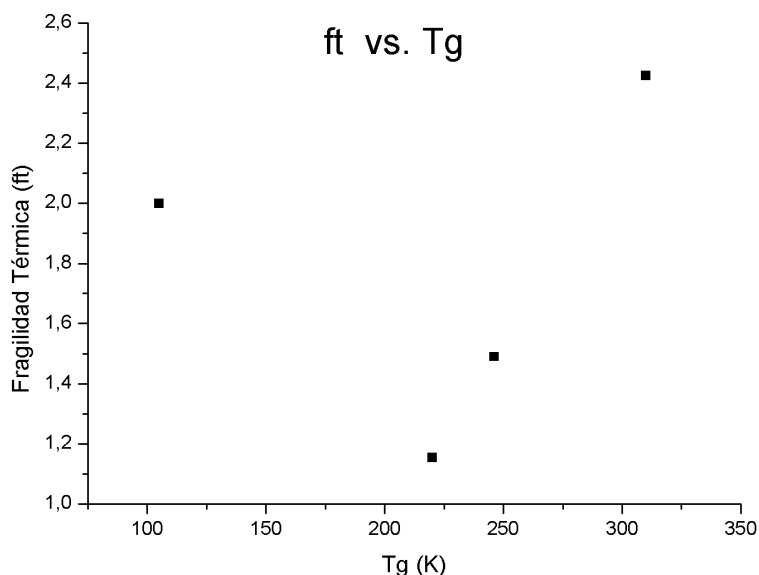
**Tabla 15**  
**Resultados del análisis de regresión lineal al graficar  $m$  vs.  $T_g$**   
**comparando las ecuaciones (3.18) y (3.20) para los cuatro**

Gráfica	Ajuste	Coeficiente de correlación ( $R^2$ )
1	$-,0002x^3+,136x^2-$ $29,06x+1842,90$	1
2	$-,0001x^3+,073x^2-$ $15,12x+990,11$	1

*Nota:* Los dos coeficientes de relación tienen el valor de la unidad, lo que sugiere una buena aproximación. Elaboración de la autora.

### III.4.3. Relación entre $f_t$ y $T_g$

Para finalizar, invoquemos ahora los recuadros de los gráficos 4 y 5 correspondientes al capítulo anterior. Recordemos que los “saltos” para el cociente de las capacidades caloríficas  $C_p^{liquido} / C_p^{cristal}$  a  $T_g$  son menores cuando tratamos con líquidos fuertes que con débiles. Ahora con base a la tabla 13 se graficará la fragilidad termodinámica ( $f_t$ ) contra los valores temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para los cuatro líquidos formadores de vidrio:



**Figura No. 19:** Los líquidos que muestran “saltos” más pronunciados en el cociente  $C_p^{liquido} / C_p^{cristal}$  a  $T_g$  son más frágiles como en el caso del Maltitol. Elaboración de la autora.

Se puede observar del gráfico anterior que existen líquidos formadores de vidrio que presentan mayores “saltos” a  $T_g$  que otros, como es el caso del Maltitol y del n-propanol y por tanto los podemos considerar más débiles que el resto. Como se ha expuesto con anterioridad, esto se debe a que la fragilidad termodinámica  $f_T$  es quizás la manifestación dinámica de un cambio discontinuo, para una propiedad termodinámica ( $\Delta C_p$ ) en la región de la transición vítrea.

## *Conclusiones*

Se pudo cumplir satisfactoriamente el objetivo planteado. La ecuación propuesta fue construida en estricto apego a la ecuación de Adam-Gibbs con base en las ideas establecidas por la teoría de Gibbs Di Marzio. Se encuentra además, que relaciona la fragilidad dinámica ( $m$ ) con la fragilidad termodinámica ( $f_t$ ) para el intervalo de temperatura  $T > T_g$  de manera lineal, para los cuatro líquidos formadores de vidrio utilizados: o-terphenyl (*OTP*), Salol, Maltitol y n-propanol.

Esta situación resulta evidente al analizar los gráficos 13 y 14 del capítulo tercero; si se recuerda que, un coeficiente de correlación puede tomar valores entre  $-1$  y  $1$ . Así un valor cercano o igual a cero indica respectivamente poca o ninguna relación lineal entre las variables. Por el contrario, cuanto más se acerque el coeficiente de correlación lineal en valor absoluto a la unidad mayor será el grado de asociación lineal entre las variables. De esta manera, un coeficiente igual a uno en valor absoluto indica una dependencia lineal entre ambas variables. Por lo que se puede concluir que existen resultados más precisos al calcular la fragilidad dinámica mediante la ecuación (3.31) que al emplear la ecuación (3.20).

Aún más, la ecuación propuesta resulta novedosa y eficiente, pues hasta hoy se habían encontrado relaciones<sup>73</sup> que de alguna manera vinculaban la fragilidad dinámica con parámetros meramente termodinámicos como: la entropía en exceso, la entalpía de fusión y la capacidad calorífica a presión constante. Sin embargo, ninguna de estas expresiones había podido establecer de manera directa una relación entre ambas fragilidades, por lo que resulta una contribución para poder comprender el fenómeno de la transición vítrea.

A partir de los resultados obtenidos al usar la ecuación con estos cuatro líquidos sobreenfriados, se considera que se tendrán resultados semejantes si se aplica por extensión a otros, lo cual, desde luego, deberá ser motivo de futuras investigaciones para poder establecer una ecuación que abarque también un intervalo de temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea.

---

<sup>73</sup> Véase p.ej: Alegría, A. (2005), p. 614 ó Wang, L.M. (2006), p.70505-2.

# Apéndice 1

**Tabla 1**  
Valores de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  (K) para varios materiales

Material	$T_g$ (K)
Glicerol	180
Glucosa	300
$B_2O_3$	470-530
Se	300
Polyisobuteno	190-200
Hule	200-320
Polyestireno	350
Vídrio de Sílice	800
$SiO_2$	1,500

*Fuente:* García Colín, L. (1999), p. 62

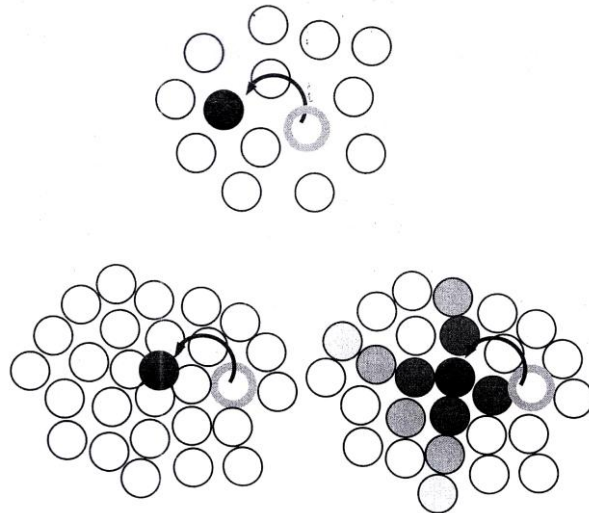
**Tabla 2**  
Valores de las constantes D y E, así como la temperatura de referencia  $T_0$  para diferentes materiales

Sustancia	Constante D	Constante E (K)	$T_0$ (K)	$T_g$ (K)	$T_a$ (K)
OTP	15,25	345	230	243	310
Salol	11,58	148	278	220	282
PDE	12,16	324	278	294	340

*Fuente:* Goldstein, P. (1999), p. 329

## 1. Teoría del Volumen Libre

Una idea que ha demostrado ser útil en la construcción de teorías de la transición vítrea es la idea de cooperatividad. A altas temperaturas y bajas densidades, el espacio que requiere una molécula para tener un movimiento fuera de su posición inmediata puede ser posible por el movimiento vibracional de sus vecinos. Por el contrario, a bajas temperaturas y altas densidades, el movimiento de sus vecinos ya no es suficiente para que la molécula se pueda mover. A cambio, sus vecinas se mueven cooperativamente en orden para lograr con ello “espacio”. De esta manera, cuando una molécula se mueve en un determinado volumen, existe un reacomodo en todas las demás moléculas del material ya que éstas pueden intercambiar posiciones con las “vacantes o huecos” que se van formando.



**Figura No. 1: Representación del movimiento para las moléculas de un material. Extraída de Jones, Richard. *Soft Condensed Matter*. (2002), p. 22**

A pesar de que la teoría anterior fue acogida con éxito, tiene dos defectos importantes. El primero de éstos, se debe a que carece de un carácter predictivo. Y en el caso de supuestos, resulta imposible confirmarlos por medio de la experimentación.

Aunque el modelo anterior considera moléculas pequeñas, un modelo similar puede ser considerado para el movimiento de cadenas poliméricas. La diferencia radica en que se requiere más de un hueco en la misma posición. Entonces, para que un segmento polimérico se mueva de su posición inicial al sitio adyacente, un vacío crítico de volumen debe de existir antes de que el segmento pueda brincar. El punto importante, es que el movimiento molecular no puede tener lugar sin la presencia de huecos. A la colección de vacantes o huecos se le denomina volumen libre.

## 1.1 $T_g$ un estado de volumen constante

En 1950 Fox y Flory estudiaron la transición vítrea y el volumen del polietileno como función del peso molecular y del tiempo de relajación. Para un peso molecular finito, encontraron que el volumen libre específico  $V_f$  se puede expresar  $T_g$  por encima de como:

$$v_f = K + (\alpha_R - \alpha_G) \cdot T \quad [1]$$

Donde:

$K$  = volumen libre a  $0K$

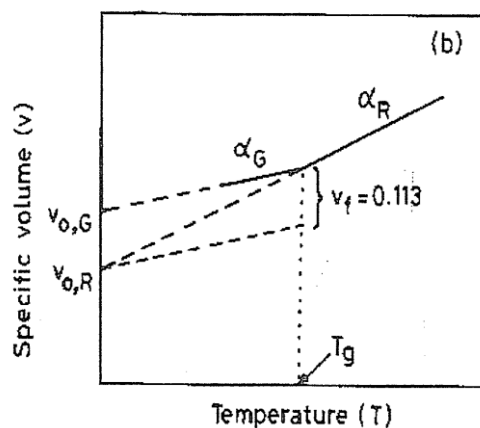
$\alpha_R$  = coeficiente de expansión volumétrica en el estado elastomérico

$\alpha_G$  = coeficiente de expansión volumétrica en el estado vítreo

Fox y Flory encontraron que por debajo de  $T_g$  la relación del volumen específico y la temperatura, se mantiene para todos los poliestirenos independientemente de su peso molecular. Y concluyen que:

- i. por debajo de  $T_g$  el arreglo conformacional de los segmentos de los polímeros es independiente del peso molecular y de la temperatura
- ii. la temperatura de transición vítrea es un estado de iso-volumen

Sihma y Bayer, por su parte postularon que a  $T = T_g$  el volumen puede ser definido como



**Figura No. 2: Volumen específico vs. Temperatura.**  
Representación esquemática del volumen libre según Sihma y Bayer. Extraído de Bikales, N. (1990), p. 325. Op. Cit.

De la gráfica tenemos que la fracción de volumen libre a la temperatura de transición vítrea es la misma para todos los polímeros y constituyen un 11.3% del volumen total en el estado vítreo. Algunos compuestos orgánicos simples tienen solo el 10% de incremento en el volumen cuando se funden.

$$v_f = v - (v_{0R} + \alpha_G \cdot T) \quad [2]$$

Entonces:

$$v = v_{0R} + \alpha_R T \quad [3]$$

Sustituyendo (2) en (1) se tiene que:

$$v_f = v_{0R} + \alpha_R T - v_{0R} - \alpha_G T$$

$$v_f = (\alpha_R - \alpha_G) \cdot T \quad [4]$$

El uso de  $\alpha_G$  se debe a que la expansión en el estado vítreo ocurre siempre a un volumen constante

$$\alpha_G \cdot T_g = v$$

A  $T = T_g$  la ec(4) se convierte en:

$$(\alpha_R - \alpha_G) \cdot T_g = K_1 \quad [5]$$

Con base en la tabla anterior tenemos que:

$$K_1 = (\alpha_R - \alpha_G) \cdot T_g = 0.113 \quad [6]$$

Entonces:

$$\alpha_R \cdot T_g = K_2 = 0.164$$

Las constantes  $K_1$  y  $K_2$  proveen de un criterio para la temperatura de transición, especialmente para los nuevos polímeros. La  $\alpha_G(6)$  ha sido de gran interés y las investigaciones recientes de Sihma y colaboradores muestran que:

$$\alpha_R - \alpha_G = 3.2 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$$

## 2. Construcción de la ecuación *WLF*

La ecuación *WLF* relaciona la viscosidad de un líquido sobre-enfriado y el volumen libre de éste. La ecuación se obtiene porque el volumen libre a  $T_g$  llega a un valor constante.

En particular, los trabajos de Doolittle sobre la viscosidad asociada a los líquidos puros como los n-alcenos dan una ecuación de la forma:

$$\ln \eta = B \left( \frac{v_0}{v_f} \right) + \ln A \quad [7]$$

Donde:

$A, B =$  Constantes

$v_0 =$  Es el volumen ocupado

$v_f =$  Es el volumen libre

Una consecuencia importante de la ecuación de Doolittle es que provee una base teórica para la ecuación de *WLF*. Una forma de encontrar la ecuación *WLF* comienza con la consideración que el volumen libre permita la rotación de los segmentos de cadena y con los impedimentos que esta rotación causa a las moléculas vecinas. La cantidad ( $P$ ) es definida como la probabilidad de las barreras por unidad de tiempo de rotar, de movimiento cooperativo o de arrastre

$$P = \exp - \left( \frac{\Delta E_{act}}{KT} \right) \quad [8]$$

Sin embargo  $P$  aumenta al elevar la temperatura y al multiplicar la ecuación anterior por  $t$  se obtiene que:



$$t \cdot P = \exp\left(\frac{-\Delta E_{act}}{KT}\right) \cdot t$$

$$\ln t \cdot P = \ln\left[\exp\left(\frac{-\Delta E_{act}}{KT}\right) \cdot t\right]$$

$$\ln t \cdot P = \frac{-\Delta E_{act}}{KT} + \ln t = cte$$

Entonces:

$$\ln t = \frac{\Delta E}{KT} + cte$$

Diferenciando

$$\Delta \ln t = -\frac{\Delta E_{act}}{KT^2} \cdot \Delta T \quad [9]$$

La cantidad  $\Delta E_{act}$  está asociada con el volumen libre y cualitativamente se esperaría que este decreciera, conforme el volumen libre aumenta.

$$\frac{\Delta E_{act}}{KT} = \frac{B'}{f} \quad [10]$$

Usamos entonces la similitud entre la  $ec(8)$  y la  $ec(10)$  para entonces hacer:

$$P = \exp\left(-\frac{B}{f}\right) \quad [11]$$

Al multiplicar la  $ec(11)$  por  $t$  se tiene que:

$$t \cdot P = \exp\left(-\frac{B}{f}\right) \cdot t$$

$$\ln t \cdot P = \left( -\frac{B}{f} \right) + \ln t = cte$$

Tomando la diferencial:

$$\Delta \ln t = B \cdot \Delta \left( \frac{1}{f} \right) \quad [12]$$

Esta ecuación lleva a pensar que el cambio en la fracción de volumen libre, es equivalente a la escala de tiempo logarítmica del evento observado.

Como se puede ver de las gráficas anteriores. El coeficiente de expansión aumenta en  $T_g$ , permitiendo un aumento constante de volumen libre por encima de  $T_g$ . Si definimos a  $\alpha_f$  como el coeficiente de expansión de volumen libre y  $f_0$  como la fracción de volumen libre a  $T_g$ . Entonces, la dependencia de la fracción de volumen libre con la temperatura puede escribirse como:

$$f = f_0 + \alpha_f \cdot (T - T_0) \quad [13]$$

Derivando la ec(12) se tiene que:

$$\Delta \ln t = B \cdot \left( \frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right) \quad [14]$$

Al sustituir la ec(13) en la ec(14) se tiene que:

$$\Delta \ln t = B \cdot \left[ \frac{1}{f_0 + \alpha_f(T - T_0)} - \frac{1}{f_0} \right] = -\frac{B\alpha_f(T - T_0)}{f_0 + \alpha_f(T - T_0)f_0} = -\frac{B\alpha_f(T - T_0)/f_0}{f_0 + \alpha_f(T - T_0)}$$

Si ahora se divide la ecuación anterior entre  $\alpha_f$

$$\Delta \ln t = \frac{\left(\frac{-B}{f_0}\right) \cdot (T - T_0)}{\frac{f_0}{\alpha_f} + (T - T_0)} \quad [15]$$

Considerando que:

$$\Delta \ln t = \ln t - \ln t_0 = \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) = \ln A_T \quad [16],$$

donde:

$A_T$  = Factor de cambio de variables reducidas

Se encuentra que  $A_T$  esta relacionado no solo con el tiempo de una transición a otra, sino también con otras cantidades dependientes del tiempo como la temperatura de transición. Utilizando lo anterior, se puede escribir:

$$\ln A_T = -\frac{\left(\frac{B}{f_0}\right) \cdot (T - T_0)}{\frac{f_0}{\alpha_f} + (T - T_0)} \quad [17]$$

Como  $\ln 10 = 2.30$  la ecuación anterior se convierte en:

$$\log A_T = -\frac{B}{2.30 f_0} \cdot \left[ \frac{T - T_0}{\frac{f_0}{\alpha_f} + (T - T_0)} \right] \quad [18]$$

De las dos últimas ecuaciones se puede ver que el cambio en la escala del tiempo logarítmica produce el mismo cambio en el movimiento molecular. Además, de que sugiere una dependencia con la temperatura generalizada.

## 2.1. Constantes de la Ecuación de *WLF*

Ahora, se procede a obtener las constantes de las ecuaciones (17) y (18) . Para lograrlo se parte de la ecuación de Doolittle

$$\ln \eta = B \cdot \left( \frac{V_0}{V_f} \right) + \ln A$$

Para un volumen pequeño  $v_f \Rightarrow \frac{v_f}{v_0} \approx \frac{v_f}{v_0 + v_f} = f$

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B}{f} \quad [19]$$

Restando las condiciones de a  $T_0$  o a  $T_g$  se tiene que:

$$\ln \eta - \ln \eta_0 = \ln A - \ln A + \frac{B}{f} - \frac{B}{f_0}$$

$$\ln \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right) = B \cdot \left( \frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right) \quad [20]$$

Donde:

$$\ln \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right) = \ln A_T = \ln \left( \frac{t}{t_0} \right) \quad [21]$$

Pues la viscosidad es una cantidad dependiente del tiempo. La relación encontrada por Lamé en 1991 es:

$$\frac{\rho_0 \cdot t_0}{\eta_0} = \frac{\rho_g \cdot t_g}{\eta_g}$$

La ecuación (21) nos lleva directamente a la ecuación (14) y las ecuaciones (18) y (19) provienen directamente de la ecuación de Doolittle. Aplicando la condición dada por la ecuación (21) a la ecuación (19) tenemos que:

$$\ln A_T = \ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = -\frac{B}{2.30f_0} \cdot \left[ \frac{T - T_0}{\frac{f_0}{\alpha_f} + (T - T_0)} \right]$$

Experimentalmente para muchos polímeros lineales amorfos, por arriba de  $T_g$  independientemente de su estructura química se escoge a  $T_0$  como  $T_g$

$$\log\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = -\frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad [22]$$

Nótese que:

$$\frac{B}{2.303f_0} = 17.44 \quad [23]$$

Y que:

$$\frac{f_0}{\alpha_f} = 51.6 \quad [24]$$

De las dos últimas expresiones anteriores tenemos un sistema de 2 ecuaciones con 3 incógnitas, por facilidad se hace  $B = 1$

$$\frac{1}{2.303 \cdot f_0} = 17.44$$

$$\frac{1}{(2.303)(17.44)} = 0.205 = f_0$$

Sustituyendo el valor de  $f_0$  en la ec(24)

$$\frac{0.024}{\alpha_f} = 51.6$$

$$\frac{0.024}{51.6} = 4.5 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1} = \alpha_f$$

Para  $T_0$  igual a una temperatura arbitraria  $T_s = 50^\circ \text{C}$  por arriba de  $T_g$  los valores de la ecuación (22) se convierten en:

$$\log\left(\frac{\eta}{\eta_s}\right) = -\frac{8.86(T - T_s)}{101.6 + (T - T_s)} \quad [25]$$

En el caso que se quiera tomar otra temperatura de referencia  $T'_s$  en la ecuación de *WLF*, entonces  $C_1$  y  $C_2$  tendrán que cambiarse por nuevos valores  $C'_1$  y  $C'_2$  respectivamente. Esto se puede demostrar si se observa que:

$$-\log \alpha_{T'} = -\log \frac{\tau(T)}{\tau(T_s)} = -\log \frac{\tau(T)}{\tau(T_s)} + \log \frac{\tau(T'_s)}{\tau(T_s)} = \log \alpha_T - \log \alpha_{T'_s} \quad [26]$$

Utilizando la forma de *WLF*  $\log \alpha_T = \log \left[ \frac{\tau(T)}{\tau_s} \right]$  para  $\log \alpha_T$  y para  $\log \alpha_{T'_s}$  se llega a:

$$C'_1 = \frac{C_1 \cdot C_2}{[C_2 - (T_s - T'_s)]} \quad [27]$$

$$C'_2 = C_2 - (T_s - T'_s) \quad [28]$$

## Apéndice 2

Tabla 1  
Valores para el factor de corrimiento logarítmico a partir de la ecuación  $WLF$

Póimero	$T_g$ (K)	$C_1$	$C_2$	$T_0$ (K)
PS	373,00	16,35	52,50	46,00
PIB	201,00	8,61	200,40	47,00
PDMS	149,50	10,40	14,24	48,00
PC	423,00	12,18	51,97	49,00
PMMA	390,00	9,34	32,50	50,00
PVC	353,00	19,84	48,39	51,00
PSF	459,00	15,10	49,00	52,00

Fuente: Dagdug, L. (1996), p. 35

### 1. La técnica y el dispositivo $DSC$

A continuación se analizará la técnica de calorimetría de barrido diferencial. Obsérvese la siguiente figura:

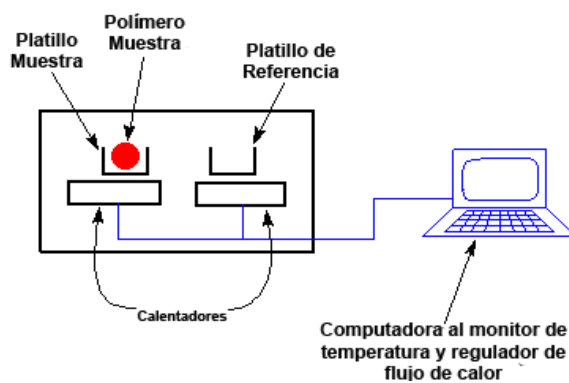


Figura No. 1: Representación del circuito que se emplea para la técnica  $DSC$ . Elaboración de la autora.

## 1.1 El funcionamiento

Se tienen dos platillos. En uno de ellos, se coloca la muestra de cualquier material; se tomará como ejemplo un material polimérico para esta explicación. El otro es el platillo de referencia, el cual se deja vacío. Cada platillo se apoya sobre la parte superior de un calefactor. Por medio de la computadora se pone en funcionamiento los calefactores. Éstos calientan los platillos a una velocidad específica, generalmente a  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto.

La programación de la computadora debe asegurar totalmente que la velocidad de calentamiento sea exactamente la misma a lo largo de todo el experimento y es muy importante asegurar que los dos platillos con sus respectivos calefactores, se calienten a la misma velocidad y por separado.

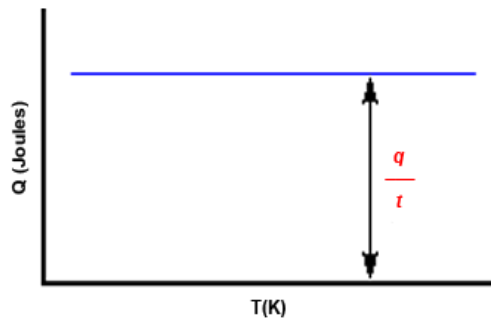
La razón de que se haga hincapié en el calentamiento a la misma velocidad es que los dos platillos son diferentes, puesto que uno contiene una muestra de material y el otro no. La muestra polimérica implica que hay material extra en el platillo de la muestra, lo que significa que hará falta más calor para lograr que la temperatura del platillo de la muestra, con todo y el material extra, aumente a la misma velocidad que la del platillo de referencia. Esto implica que el calefactor situado debajo del platillo de la muestra, deberá trabajar más intensamente que el calefactor que está debajo del platillo de referencia, por la sencilla razón de que tiene que suministrar más calor.

Lo que se hace en una experiencia de *DSC*, es medir precisamente cuánto calor adicional debe suministrarse, para lo cual se traza una curva a medida que la temperatura se incrementa, sobre el eje  $x$  se grafica la temperatura y sobre el eje  $y$  la diferencia de producción de calor entre los dos calefactores a una dada temperatura.

## 1.2. Resultados obtenidos mediante la técnica de *DSC*

Como se mencionó en el párrafo anterior, al calentar un polímero utilizando el dispositivo *DSC*, se comienzan a calentar los dos platillos. La computadora registrará la diferencia de producción de calor entre los dos calefactores contra la temperatura. Lo que significa que es posible ir graficando el calor absorbido por el polímero en función de la temperatura. Al principio, la curva se verá así:





**Figura No. 2: Calor absorbido por los dos platillos vs. Temperatura. Elaboración de la autora.**

El flujo de calor quedará expresado en unidades de calor  $q$ , suministrado por unidad de tiempo  $t$ . La velocidad de calentamiento es el incremento de temperatura  $T$ , por unidad de tiempo  $t$ .

$$Q = \frac{q}{t} \quad [1]$$

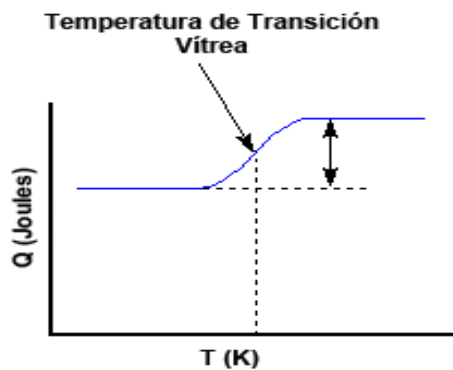
$$v = \frac{\Delta T}{t} \quad [2]$$

Si ahora se divide el flujo de calor  $\frac{q}{t}$  por la velocidad de calentamiento  $\frac{\Delta T}{t}$  se tendrá el calor suministrado dividido por el incremento de temperatura.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p$$

Resultado que muestra la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) para el material polimérico.

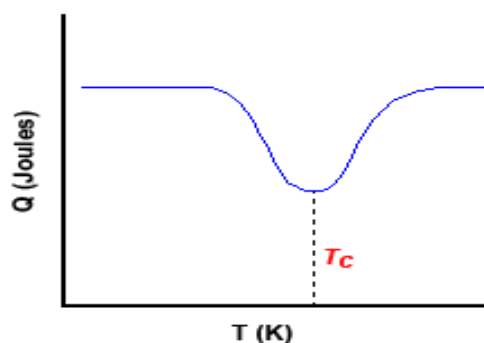
Si se sigue calentando la muestra, luego de una cierta temperatura la curva dará un brusco salto hacia arriba. Lo cual indica que se ha logrado un mayor flujo de calor y, por lo tanto, se obtiene un incremento en la capacidad calorífica del polímero. Dicho en otras palabras, al seguir calentando el material alcanzará la transición vítrea. Obsérvese el siguiente gráfico.



**Figura No. 3: Con la técnica de DSC se encuentra la temperatura de transición vítrea. Elaboración de la autora.**

Al exponer diferentes polímeros se puede apreciar que el cambio no ocurre repentinamente, sino que tiene lugar a través de un rango de temperaturas. Esto hace que resulte un poco complicado escoger una  $T_g$  discreta, pero generalmente tomamos como  $T_g$  el punto medio de la región inclinada.

Por encima de la transición vítrea, los polímeros poseen una gran movilidad. Se contornean, se retuercen y nunca permanecen en una misma posición durante mucho tiempo. Cuando alcanzan la temperatura adecuada, se dice que han ganado la suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada llamada cristales. Los polímeros en esos ordenamientos cristalinos liberan calor. Y cuando este calor se pierde, el pequeño calefactor controlado por computadora que está bajo el platillo de la muestra, no tiene que suministrar más calor para hacer que la temperatura del platillo aumente. Esta caída en el flujo de calor puede verse como una gran depresión en la curva de flujo de calor versus temperatura:



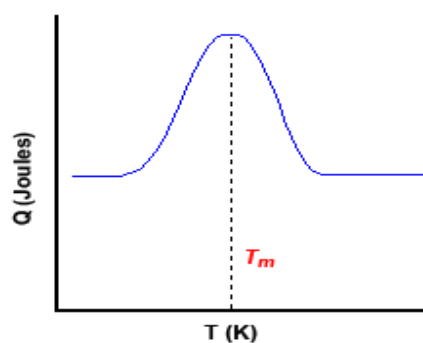
**Figura No. 4: Ilustración de la temperatura de cristalización  $T_c$ . El área bajo la curva es el calor latente de cristalización.**

Lo más importante que nos revela la depresión es que el polímero expuesto es, de hecho, capaz de cristalizar y el punto más bajo de la depresión de la temperatura que se observa en la gráfica, se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero o  $T_C$ . Cuando se mide el área de la depresión se obtiene el calor latente de cristalización para el polímero. En cambio, si se analizara un polímero 100% amorfo como el poliestireno atáctico (*PS*) no obtendríamos ninguna depresión, ya que estos materiales no cristalizan.

Ahora bien, dado que el polímero entrega calor cuando cristaliza, decimos que la cristalización es una transición exotérmica y si se sigue calentando el polímero más allá de su  $T_C$ , finalmente se llega a otra transición térmica que se denomina fusión. La temperatura de fusión del polímero  $T_m$ , se alcanza cuando los cristales poliméricos comienzan a separarse, es decir, cuando se funden. En este proceso las cadenas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente. Y es justo a la temperatura de fusión ( $T_m$ ), cuando el polímero recupera el calor que había liberado antes durante la cristalización.

Al fundirse los cristales poliméricos, absorben más calor para poder lograr la fusión ya que se trata de una transición de primer orden. Esto quiere decir que cuando se alcanza la temperatura de fusión, la temperatura del polímero no se incrementará hasta que hayan fundido todos los cristales. O sea que el pequeño calefactor que está debajo del platillo de la muestra, deberá suministrar una gran cantidad de calor al polímero para fundir los cristales; con el propósito de que la temperatura aumente a la misma velocidad que lo hace el platillo de referencia.

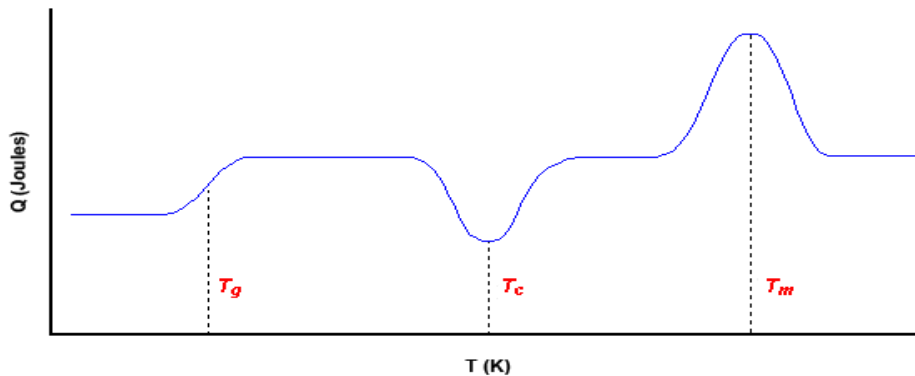
El calor extra durante la fusión aparece como un gran pico en nuestra curva de *DSC*. Obsérvese el siguiente gráfico:



*Figura No. 5: En la temperatura de fusión los cristales poliméricos se funden.*

Al igual que antes, se puede medir el calor latente de fusión midiendo el área de este pico, y, obviamente, la temperatura en la parte superior del pico se considera como la temperatura de fusión del polímero  $T_m$ .

Un resumen de los gráficos anteriores se muestra a continuación:



*Figura No. 6: Donde se muestra todos los procesos registrados por la técnica DSC, para un polímero cristalino.*

Si se observa atentamente el gráfico 6, se podrá apreciar una gran diferencia entre la transición vítrea y las otras dos transiciones térmicas: cristalización y fusión. En el caso de la transición vítrea, no hay ninguna depresión, como así tampoco ningún pico. Esto es porque durante la transición vítrea, no hay calor latente entregado o absorbido. Pero la fusión y la cristalización sí involucran entrega o absorción de calor. Lo único que vemos en la temperatura de transición vítrea es un cambio en la capacidad calorífica del polímero.

Cabe señalar, que tanto la depresión que forma la cristalización como el pico de fusión solo aparecerán en los polímeros capaces de formar cristales. Los polímeros completamente amorfos, no exhibirán ni cristalización ni fusión. Pero los polímeros que contengan dominios tanto cristalinos como amorfos, mostrarán todas las características que se explicaron con anterioridad.

## Apéndice 3

### 1. Fragilidad dinámica $m$ en términos de los parámetros de la ecuación VFT

Escribiendo la ecuación de Volger-Fulcher-Tamann:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T \cdot S_c}\right)$$

$\Rightarrow$

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \exp\left(\frac{B}{T - T_\infty}\right)$$

$$\ln\left(\frac{\tau(T)}{\tau_0}\right) = \frac{B}{T - T_\infty}$$

Entonces:

$$\log(\alpha_T) = \frac{B}{\ln 10 \cdot (T - T_\infty)} \quad [1]$$

Por definición:

$$m = \left. \frac{d \log \alpha_T(T)}{d\left(\frac{T}{T_g}\right)} \right|_{T=T_g}$$

Utilizando la regla de la cadena para la ecuación anterior se sabe que:

$$\frac{df(T)}{dT} = \frac{df(T)}{d\frac{T_g}{T}} \cdot \frac{d\left(\frac{T_g}{T}\right)}{dT} = \frac{df(T)}{d\frac{T_g}{T}} \cdot -\frac{T_g}{T^2}$$

Entonces:

$$\frac{df(T)}{d\frac{T_g}{T}} = -\frac{T^2}{T_g} \cdot \frac{df(T)}{dT}$$

Con base a los dos resultados anteriores estaremos listos para calcular:

$$\left. \frac{d \log(\alpha_T)}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)} \right|_{T=T_g} = -\frac{T^2}{T_g} \cdot \left. \frac{d}{dT} \left( \frac{B}{T - T_\infty} \right) \right|_{T=T_g}$$

$$m = -\frac{T^2}{T_g} \cdot \left. \frac{-B \cdot \ln 10}{(\ln 10)^2 \cdot (T - T_\infty)^2} \right|_{T=T_g}$$

Por lo tanto:

$$m = \frac{B/T_g}{\ln 10 \cdot (T - T_\infty)^2} \quad [2]$$

## 2. Fragilidad dinámica $m$ en términos de los parámetros de la ecuación $WLF$

Escribiendo la ecuación de Williams-Landel y Ferry:

$$\log(\alpha_T) = \frac{-C_1 \cdot (T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad [3]$$

Por definición:

$$m = \left. \frac{d \log \alpha_T(T)}{d \left( \frac{T}{T_g} \right)} \right|_{T=T_g}$$

Utilizando la regla de la cadena se sabe que:

$$\frac{dg(T)}{dT} = \frac{dg(T)}{d \frac{T_g}{T}} \cdot \frac{d \left( \frac{T_g}{T} \right)}{dT} = \frac{dg(T)}{d \frac{T_g}{T}} \cdot \frac{T_g}{T^2}$$

Entonces:

$$\frac{dg(T)}{d \frac{T_g}{T}} = \frac{T^2}{T_g} \cdot \frac{dg(T)}{dT}$$

Con base en los resultados anteriores podremos calcular:

$$\left. \frac{d \log(\alpha_T)}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)} \right|_{T=T_g} = -\frac{T^2}{T_g} \cdot \left. \frac{d}{dT} \left( \frac{-C_1 \cdot (T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \right) \right|_{T=T_g}$$

$$m = -\frac{T^2}{T_g} \cdot \left. \frac{-C_1 C_2 - C_1 T + C_1 T_0 + C_1 T - C_1 T_0}{(C_2 + T - T_0)} \right|_{T=T_g}$$

Por lo tanto:

$$m = \frac{C_1^g \cdot T_g}{C_2^g} \quad [4]$$

Donde  $C_1 = 17.44$  y  $C_2 = 51.6K$  son valores universales, y al sustituirlos en la ecuación anterior se tendrá que:

$$m = .337 \cdot T_g \quad [5]$$

Las ecuaciones (2) y (5) resultan equivalentes para líquidos formadores de vidrio frágiles en una vecindad cercana a la temperatura de transición vítrea  $T_g$ . Como resultado la fragilidad dinámica  $m$  puede ser descrita en términos de los parámetros de las ecuaciones anteriores.



# Referencias

## Artículos

1. Adam, G.& Gibbs, J. H. “*On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids*”. Journal of Chemical Physics, **43**. (1965), pp. 139-145.
2. Alegría., A. et al. “ *$\alpha$  Relaxation in the Glass Transition Range of Amorphous Polymers I. Temperature Behavior across the Glass Transition*”. Macromolecules, **28**. (1995), pp. 1516-1527.
3. Alegría, A. et.al. “*Relationship between dynamics and thermodynamics in glass-forming polymers*”. Europhysics Letters, **70**. (2005) , pp. 614-620.
4. Alegría, A. “*A thermodynamic approach to fragility of glass-forming polymers*” Journal of Chemical Physics, **124**. (2006), pp. 249061-249063.
5. Andraca, A., et.al. “*Tracer diffusion in glassforming liquids*”. Physica A, **387**. (2008), pp. 4531-4340.
6. Angell, C.A. “*Thermodynamic aspects of the glass transition in liquids and plastic crystals*”. Pure & Applied Chemistry, **67**. (1991), pp. 1387-1397.
7. Angell, C.A. “*Liquid fragility and the glass transition in water and aqueous solutions*”. Chemical Review, **102**. (2002), pp.2627.
8. Angell, C. A. & Moynihan, C. T. “*Thermodynamic determination of fragility in liquids and a fragile-to-strong liquid transition in water*”. Macmillan Magazines, **398**. (1999), pp. 492-494.
9. Angell, C.A. & Schina, W. “*Thermodynamics of the glass transition: empirical aspects*”. Department of Chemistry Purdue University. West Lafayette, Indiana **47907**. pp. 53-67.
10. Böhmer, R., et al. “*Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers*”. Journal of Chemical Physics, **99**. (1993), pp. 4201-4208.

11. Colucci, M.D., et al. "*Dyanimic fragility in polymers: A comparison in isobaric and isochoric conditions*". Journal of Chemical Physics, **116**. (2001), pp. 3925-3928.
12. Debenedetti, P. G. & Stillinger, F. H. "*Supercooled liquids and the glass transition*". Macmillan Magazines, **410**. (2011), pp. 259-267.
13. Del Castillo, L.F., et al. "*Relaxation phenomena in the glass transition*". Revista Mexicana de Física, **48**. (2002), pp. 174-181.
14. Descamps. M. & Bustin, O. "*Slow structural relaxations of glass-forming Maltitol by modulated DSC calorimetry*". Journal of Chemical Physics, **110**. (1999), pp. 10982-10992.
15. Edinger, M.D., et al. "*Supercooled Liquids and glasses*". Journal of American Chemical Society, **100** . (1996), pp. 13200-13206.
16. García Colín, L.S., et.al. "*Theoretical basis for the Vogel-Fulcher-Tammann equation*". Physical Review B, **40**. (1989), pp. 7040-7044.
17. Goldstein, Patricia, et.al. "*Determination of de isoentropic temperature in the glass\_transition*". Macromolecules, **26**. (1993), pp. 655-658.
18. Goldstein, Patricia, et al. "*On the Stokes-Einstein relation in glass forming liquids*". Physica A, **275**. (1999), pp. 325-334.
19. Hanaya, M. , et al. "*Low temperature adiabatic calorimetry of salol and bezophemome and microscopic observation of their crystallization of homogeneous-nucleation-based crystallaton*". Journal of Chemical Thermodynamics, **34**. (2002), pp. 1173-1193.
20. Hodge, I. M. "*Strong and fragile liquids-a brief critique*". Journal of Non-Crystalline Solids, **202**. (1996), pp.164-172.
21. Huang, D & McKenna, G. "*New insights into the fragility dilemmma in liquids*". Journal of chemical physics, **114**.(2000) 562.
22. Huang, D., et al. "*Dynamic fragility in polymers: A comparison in isobaric and isochoric conditions*" Journal of chemical physics, **116**.(2001), pp. 3925-
23. Lebrun, N. & Van Miltenburg, J.C. "*Calorometric study of maltitol: correlation between fragility and thermodynamic properties*". Journal of Alloys and Compouns, **320**. (2001), pp. 841-846.
24. Martínez, L.M. & Angell, C.A. "*A thermodynamic connection to de fragility of glass-forming liquids*" Nature, **410**. (2001), pp. 663-666.
25. Mc Kenna, B. & Huang D. "*New insights into the fragility dilemma in liquids*". Journal of Chemical Physics ,**114**. (2000), pp. 3925-3934.

26. Mc Kenna, B. & Qian, Q. “*Correlation between dynamic fragility and glass transition temperature for different classes of glass forming liquids*”. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**. (2006), pp. 2977-2985.
27. Mital, Jeetain, et.al. “*Relationship between thermodynamics and dynamics of supercooled liquids*” *Journal of Chemical Physics*,**125**. (2006), pp. 76101-76102.
28. Moynihan, T.C. & Angell, C.A. “*Bond lattice or excitation model analysis of the configurational entropy of molecular liquids*”. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **274**. (2000), pp. 131-135.
29. Ngai, K. L., et.al. “*Thermodynamic fragility and kinetic fragility in supercooling liquids: A missing link in molecular liquids*”. *Journal of Chemical Physics*, **11**. (1999), pp. 10403-10406.
30. Ngai, K. L. “*Dynamic and thermodynamic properties of glass forming substances*”. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **275**. (2000), pp. 7-51.
31. Ngai, K. L. “*The application of energy landscape model to polymers*”. *Journal of Chemical Physics*, **111**. (1999), pp. 5593.
32. Richert, R. & Angell, C.A. “*Dynamics of glass-forming liquids. V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy*”. *Journal of Chemical Physics*, **108**. (1998), pp. 9016-9026.
33. Sastry, S. “*The relationship between fragility, configurational entropy, and the potential energy landscape of glassforming liquids*”. *Condensed Matter*, **11317**. (2001), pp. 1-8.
34. Scherer, George W. “*Use of the Adam-Gibbs Equation in the Analysis of Structural Relaxation*”. *Journal American Ceramic Society*, **67**. (1984), pp. 504-509.
35. Takahara, S., et al. “*Heat capacities and glass transition of 1-propanol and 3-methylpentane under pressure. New evidence of the entropy theory*”. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **171**. (1994), pp. 259-270.
36. Wang, L.M et al. “*Fragility and thermodynamics in nonpolymeric glass-forming liquids*”. *Journal of Chemical Physics*, **125**. (2006), pp. 74505-74509.

## Enciclopedias

Bikales, N. (1990). *Encyclopedia for Polymer Science and Engineering, to Amorphous Polymers*. (2<sup>da</sup> Edición, vol 1) . Board Memeber.

## Libros

Blundell, S. J. & Blundell, K. M. *Concepts in Thermal Physics*. Second Edition, Editorial Oxford University Press, New York, 2010.

Eco, Umberto. *Cómo se hace una tesis*. Primera Edición, Editorial Gedisa, Barcelona, 2006.

Elliot, S.R. *Physics of Amorphous Materials*. Second Edition, Editorial Longman Scientific & Technical, New York, 1993.

García Colín, Leopoldo. *Avances recientes en la transición vítrea*, Editorial El Colegio Nacional, México D.F., 1997.

García Colín, Leopoldo. *La transición vítrea*, Editorial El Colegio Nacional, México D.F., 1999.

García Colín, Leopoldo. *Introducción a la Termodinámica Clásica*, Editorial Trillas, México D.F., 2005.

Jones, R. A. *Soft Condensed Matter*. First Edition, Editorial Oxford University Press, New York, 2002.

## Tesis

Dagdug, L. (1996). *Generalización de la ecuación de Williams-Landel-Ferry*. Tesis de maestría, no publicada, Universidad Autónoma Metropolitana , México, D.F.

Dagdug, L. (2000). *Marco teórico para la interpretación de líquidos fuertes*. Tesis doctoral, no publicada, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D.F.

# Índice Temático

<b>Introducción</b> .....	1
<b>Capítulo I. Fundamentos de la Transición Vítreo</b> .....	5
I.1. Introducción .....	5
I.2. Generalidades de los Sistemas Vítreos .....	6
I.2.1. Definiciones .....	6
I.3. Fenomenología .....	8
I.4. Aspectos Termodinámicos y Cinéticos .....	14
I.4.1. Capacidades Caloríficas .....	14
I.5. Procesos de Relajación .....	21
I.5.1. La relajación $\alpha$ .....	21
I.5.2. La relajación $\beta$ .....	23
I.5.3. Modelos Teóricos .....	24
<b>Capítulo II. Fragilidad Dinámica y Fragilidad Termodinámica</b> .....	30
II.1. Introducción .....	30
II.2. Fragilidad Dinámica .....	31
II.3. Fragilidad Termodinámica .....	36
<b>Capítulo III. Relación entre la Fragilidad Dinámica y la Fragilidad Termodinámica</b> .....	42
III.1. Introducción .....	42
III.2. Antecedentes .....	43
III.3. Deducción de la ecuación entre la fragilidad dinámica $m$ y la fragilidad termodinámica $f_t$ .....	57
III.3.1. Fragilidad Dinámica $m$ .....	57
III.3.2. Fragilidad Termodinámica $f_t$ .....	59
III.3.3. Cálculo para la Entropía Configuracional ( $S_c$ ) .....	71
III.3.4. Ecuación lineal entre $m$ y $f_t$ .....	72
III.3.5. Cálculo de dimensiones para la ecuación propuesta .....	77
III.3.6. Cálculo de las constantes $C$ , $\beta$ y $A_g$ en la ecuación de Adam-Gibbs .....	79
III.4. Resultados y Discusión .....	81
III.4.1. Relación entre $m$ y $f_t$ .....	81
III.4.2. Relación entre $m$ y $T_g$ .....	84
III.4.3. Relación entre $f_t$ y $T_g$ .....	87

<b>Conclusiones</b> .....	88
<b>Apéndice 1</b> .....	89
1. Teoría del Volumen Libre .....	90
1.1 $T_g$ un estado de volumen constante .....	91
2. Construcción de la ecuación $WLF$ .....	93
2.1. Constantes de la Ecuación de $WLF$ .....	97
<b>Apéndice 2</b> .....	100
1. La técnica y el dispositivo $DSC$ .....	100
1.1 El funcionamiento .....	101
1.2. Resultados obtenidos mediante la técnica de $DSC$ .....	101
<b>Apéndice 3</b> .....	106
1. Fragilidad dinámica $m$ en términos de los parámetros de la ecuación $VFT$ .....	106
2. Fragilidad dinámica $m$ en términos de los parámetros de la ecuación $WLF$ .....	108
<b>Referencias</b> .....	110
Artículos .....	110
Enciclopedias.....	113
Libros.....	113
Tesis.....	113

# Índice de Ilustraciones

## Capítulo I

Figura No. 1: Diferencias en las estructuras atómicas para un sólido cristalino y un sólido amorfo.....	9
Figura No. 2: Volumen vs. Temperatura.....	10
Figura No. 3: Dependencia del volumen específico ( $V^*/N$ ) con la temperatura $T$ .....	12
Figura No. 4: Curvas de densidad con respecto a la temperatura para el borosilicato. .	13
Figura No. 5: Para líquidos sobre-enfriados como el trióxido de boro ( $B_2O_3$ ) la prolongación de la curva a 0(K) implica que $\Delta S=0$ de acuerdo con la tercera ley.....	14
Figura No. 6: Calor específico para el glicerol sobreenfriado y cristalino vs. Temperatura.....	15
Figura No. 7: Entropía vs. Temperatura.....	16
Figura No. 8: Diferencias entre líquidos fuertes y líquidos frágiles.....	22
Figura No. 9: Ilustración esquemática de la relajación primaria ( $\alpha$ ) y la relajación secundaria ( $\beta$ ) que ocurren para los líquidos formadores de vidrio en y por debajo de la temperatura de transición vítrea $T_g$ .....	23

## Capítulo II

Figura No. 1: Relación entre las viscosidades y el cociente de temperatura $T/T_g$ para una gran variedad de líquidos formadores de vidrio. ....	33
Figura No. 2: Capacidad Calorífica vs. Temperatura.....	34
Figura No. 3: Comportamiento de la fragilidad termodinámica $f_t$ vs. Temperatura a $T > T_g$ .....	38
Figura No. 4: Gráfica de Angell para la viscosidad de líquidos “fuertes” y “débiles”... 39	
Figura No. 5: Gráfica de Angell para el factor logarítmico de polímeros líquidos formadores de vidrio.....	40

## Capítulo III

Figura No. 1: $\frac{\Delta S}{\Delta S_m}$ con respecto a $\frac{T}{T_m}$ para los líquidos formadores de vidrio en el experimento hecho por Ngai.. ....	44
Figura No. 2: Comportamiento de la fragilidad isobárica para varios polímeros a diferentes temperaturas.....	46
Figura No. 3: Comportamiento de la fragilidad isocórica para varios polímeros a diferentes temperaturas.....	47
Figura No 4: Inverso de la difusividad vs. $\frac{T}{T_g}$ .....	48
Figura No. 5: Comparación entre la fragilidad dinámica calculada mediante el uso de la ecuación de AG y la obtenida experimentalmente.....	51

Figura No. 6: Relación entre la fragilidad dinámica calculada $m_{calc}$ mediante la $ec(3.17)$ y la obtenida a través de mediciones.....	56
Figura No. 7: Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el líquido $(C_p^{liquido})$ vs. T para el OTP.....	60
Figura No.8: Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el cristal $(C_p^{cristal})$ vs. T para el OTP.....	60
Figura No.9: Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el líquido $(C_p^{liquido})$ vs. T para el Salol.....	62
Figura No. 10: Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el cristal $(C_p^{cristal})$ vs. T para el Salol.....	63
Figura No. 11: Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el líquido $(C_p^{cristal})$ vs. T para el Maltitol.....	65
Figura No. 12: Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el cristal $(C_p^{cristal})$ vs. T para el Maltitol.....	66
Figura No. 13: Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el líquido $(C_p^{liquido})$ vs. T para el n-propanol.....	69
Figura No. 14: Ajuste de la capacidad calorífica a presión constante para el cristal $(C_p^{cristal})$ vs. T para el n-propanol.....	69
Figura No. 15: La relación entre la fragilidad dinámica $m$ calculada utilizando la $ec(3.31)$ y la fragilidad termodinámica $f_t$ es lineal.....	82
Figura No.16: La relación entre la fragilidad dinámica $m$ calculada utilizando la $ec(3.20)$ y la fragilidad termodinámica $f_t$ .....	83
Figura No. 17: Relación entre la fragilidad dinámica $m$ calculada utilizando la $ec(3.31)$ y la temperatura de transición vítrea $T_g$ ...	84
Figura No. 18: Relación entre la fragilidad dinámica $m$ calculada utilizando la $ec(3.20)$ y la temperatura de transición vítrea $T_g$ ..	85
Figura No. 19: Los líquidos que muestran “saltos” más pronunciados en el cociente $C_p^{liquido} / C_p^{cristal}$ a $T_g$ son más frágiles como en el caso del Maltitol.....	87

## Apéndice 1

Figura No. 1: Representación del movimiento para las moléculas de un material. ....	90
Figura No. 2: Volumen específico vs. Temperatura.....	91



## **Apéndice 2**

Figura No. 1: Representación del circuito que se emplea para la técnica DSC.. .....	100
Figura No. 2: Calor absorbido por los dos platillos vs. Temperatura.....	102
Figura No. 3: Con la técnica de DSC se encuentra la temperatura de transición vítrea. .....	103
Figura No. 4: Ilustración de la temperatura de cristalización $T_c$ .....	103
Figura No. 5: En la temperatura de fusión los cristales poliméricos se funden.. .....	104
Figura No. 6: Donde se muestra todos los procesos registrados por la técnica DSC, para un polímero cristalino.....	105