



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA**

**GENERALIZACION DE LA ECUACION  
DE WILLIAMS-LANDEL-FERRY**

Tesis que presenta

**Leonardo Dagdug Lima**

para la obtención del grado de Maestro en Ciencias

**Noviembre de 1996**

434 T  
Lima  
1996

**Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa  
Departamento de Física**

**UNIDAD IZTAPALAPA**

Av. Michoacán y La Purísima, Col. Vicentina, Iztapalapa, D.F. C.P. 09340. Tel.: 686-03-22 TELEFAX: (5) 686-89-99 TELEX: UAMME 176496

# INDICE

Capítulo I. Introducción	3
Capítulo II. Antecedentes. Exposición de motivos	5
Capítulo III. La ecuación de LSF	25
Capítulo IV. Generalización de la ecuación de WLF. Comparación con el experimento	29
Capítulo V. Conclusiones	40
Apéndice A.	43
Apéndice B.	45
Bibliografía.	49

## **CAPITULO I**

### **INTRODUCCIÓN**

El tema de la presente tesis es encontrar una generalización del factor logarítmico de corrimiento (LSF) tomando éste la forma propuesta por Williams-Landel y Ferry<sup>19</sup> (WLF) a partir del modelo de latiz de Gibbs-Di Marzio<sup>22</sup> para la transición vítrea de sustancias poliméricas. Adams y Gibbs<sup>21</sup> encuentran la ecuación de WLF a partir del modelo de Gibbs-Di Marzio suponiendo que el calor específico a presión constante es independiente de la temperatura. En este trabajo se encuentra la ecuación de WLF sin parámetros ajustables suponiendo que la entropía es una función conocida de la temperatura.

A partir de la generalización de la ec. de WLF encontrada en este trabajo y de suponer la existencia de la temperatura isoentrópica ( $T_0$ ), para la cual la entropía configuracional es cero, se encuentra una relación que nos permite calcular el valor de  $T_0$ .

García-Colín-del Castillo y Goldstein<sup>18</sup> a partir de la ecuación para el calor específico a presión constante propuesta por Di Marzio y Dowell<sup>23</sup>, encuentran una expresión para la entropía configuracional. El conocer la forma explícita de la entropía configuracional nos permite escribir la forma generalizada de WLF sin ningún parámetro ajustable y sin ninguna aproximación sobre el calor específico. Más aún también nos permite que por vez primera se encuentren expresiones para calcular la entropía configuracional crítica ( $S_c^*$ ) y la energía potencial que destruye el arreglo cooperativo por monómero ( $\Delta\mu$ ).

Finalmente, a partir de la generalización de la ecuación de WLF aquí se escriben otras formas propuestas para el tiempo de relajación ( $\tau$ ) sin ningún parámetro ajustable. Estas formas son las de Vogel-Fulcher-Tammann<sup>11,12,13</sup> (VFT), la ley de escalamiento<sup>5</sup> y la de Bässler<sup>20</sup>.

La tesis está organizada de modo que los antecedentes son tratados en los capítulos II y III en donde se ha puesto de relieve las principales características de los líquidos sobreenfriados. En el capítulo II se habla de los principales resultados experimentales así como del modelo teórico de Gibbs y Di Marzio. En el capítulo III se repasan las principales características del LSF al ser ajustado a datos experimentales. En el capítulo IV se encuentra la generalización de la ecuación de WLF así como su comparación con los datos experimentales. También en éste capítulo se encuentran las expresiones para  $S_c^*$  y  $\Delta\mu$ , las cuales nos permiten calcular sus valores. Finalmente, se escriben la ec. de VFT, la ley de escalamiento y la forma propuesta por Bässler para ( $\tau$ ). En el capítulo V se presentan las conclusiones.

## **CAPITULO II**

### **ANTECEDENTES. EXPOSICION DE MOTIVOS**

Cuando a un líquido se le enfría lentamente en condiciones de extrema pureza, evitando vibraciones y movimientos, se puede pasar por debajo de la temperatura de congelación haciendo que éste continúe siendo líquido. Sin embargo, una vez que se ha sobrepasado la temperatura de congelación, cualquier perturbación por pequeña que ésta sea, rápidamente inducirá la transición al sólido.

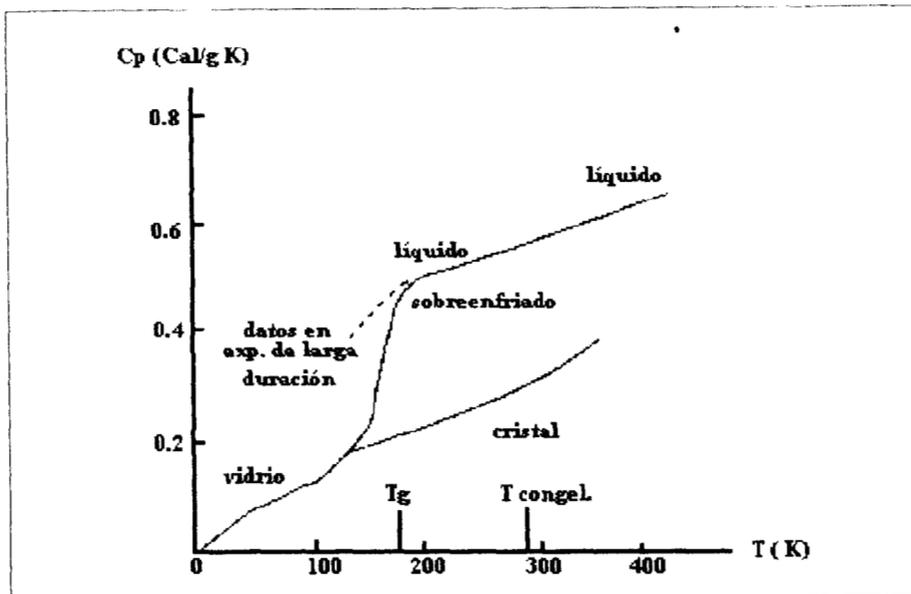
En todo el intervalo de valores de la temperatura, menor cada uno de ellos a la temperatura de congelación en el que el líquido subsiste como tal, decimos que es un líquido sobreenfriado. Todo líquido puede sobreenfriarse hasta cierto límite, después del cual inevitablemente se solidificará.

Algunos líquidos pueden sobreenfriarse a temperaturas muy bajas, y aunque no aparentan solidificarse, su viscosidad empieza a aumentar violentamente a medida que la temperatura disminuye. Al aumentar la viscosidad alcanzan una consistencia tal de endurecimiento que los hace parecer un sólido que tiene prácticamente la misma estructura atómica que un líquido. Decimos en este caso, que el líquido ha pasado a formar un estado vítreo. Esto llevó a definir al químico alemán G. Tammann en 1903 al vidrio como un líquido sobreenfriado.

El glicerol es un claro ejemplo de este comportamiento. Al glicerol se le puede enfriar a temperaturas cercanas a los 5 °K sin que se aprecie la formación de cristales, pero aproximadamente a los 180 °K, las propiedades del glicerol son muy parecidas a las de un sólido, excepto que su estructura atómica es parecida a la de un líquido. Por lo que debajo de los 180 °K el glicerol pasa a formar un estado vítreo.

No todos los vidrios se forman a partir de líquidos sobreenfriados a bajas temperaturas. El vidrio común y corriente que está formado de óxidos metálicos tiene que sobreenfriarse a 1000 °K. También existe otros tipos de vidrios como los poliméricos<sup>1,2</sup>.

El primer intento por estudiar un vidrio desde el punto de vista científico surgió en 1920 cuando G. N. Lewis y G. E. Gibson manifiestan la posibilidad de que un líquido sobreenfriado podría constituir una posible violación a la Tercera Ley de la Termodinámica. Ambos intentaron ver si a medida que la temperatura tendía a cero en un líquido sobreenfriado su capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) también tendía a cero. Los experimentos no se pudieron llevar a cabo a temperaturas menores que las del aire líquido y los resultados no fueron conclusivos. En 1926 Simon y Lange midieron  $C_p$  para el glicerol hasta 10 °K y obtuvieron una curva que se muestra en la gráfica 1<sup>1</sup>, hoy considerada como el prototipo del comportamiento de un líquido sobreenfriado y el estado vítreo correspondiente.

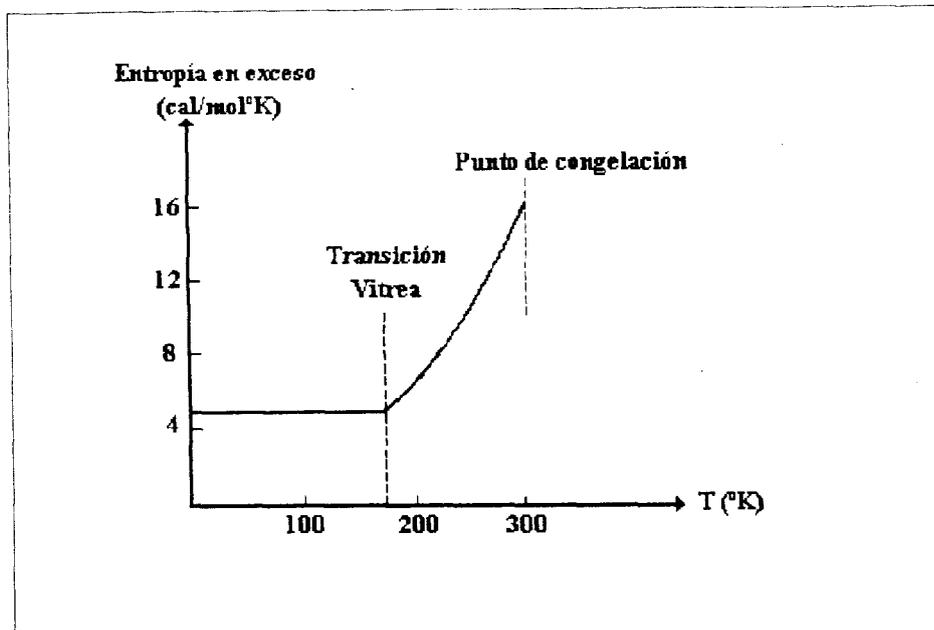


Gráfica 1. Calores específicos del glicerol cristalino y sobreenfriado. Gráfica tomada de la referencia 1.

Una característica importante de la curva mostrada en la gráfica 1 es que  $T_g$  no es una temperatura que pueda relacionarse de manera unívoca con alguna propiedad termodinámica característica del sistema, siendo  $T_g$  la temperatura a la cual  $C_p$  muestra una repentina disminución. El valor de  $T_g$  depende del proceso seguido para enfriar el líquido y puede variar en magnitud dentro de un intervalo apreciable de valores. También se puede observar que debajo de  $T_g$  el comportamiento del calor específico para el vidrio y el sólido cristalino es prácticamente igual.

Otra característica, y la principal de esta curva, es que la parte sólida del vidrio exhibe una disminución del valor 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 para  $C_p$  del cristal. Este comportamiento condujo a Kauzmann en 1948 a enunciar una paradoja que hoy lleva su nombre y que consiste en hacer notar que los valores de  $C_p$  para el vidrio no pueden ser siempre mayores que los valores para la fase cristalina correspondiente que es la fase termodinámicamente más estable. Esto es, si para cualquier temperatura la  $C_p$  del vidrio es mayor que la  $C_p$  del cristal, al hacer tender la temperatura a cero la  $C_p$  del vidrio tenderá a cero y por lo tanto su entropía tenderá a cero; de modo que la entropía del cristal debería ser negativa, lo cual es físicamente imposible.

A continuación se muestra en la gráfica 2 la entropía en exceso del estado vítreo con respecto al sólido para el glicerol.



Gráfica 2. La línea sólida muestra el exceso de entropía del glicerol sobreenfriado con respecto a la del glicerol cristalizado<sup>2</sup>.

En esta gráfica se puede ver claramente que si la entropía del vidrio tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero, entonces la entropía del cristal tomaría un valor de cero a una temperatura diferente de cero grados Kelvin, a esta temperatura sería pertinente llamarla la temperatura de Kauzmann ( $T_K$ ), ya que en la literatura no parece encontrarse consenso en la interpretación de dicha temperatura. La razón práctica por la que la catástrofe de Kauzmann no sucede, es que el vidrio es un estado metaestable que requiere de tiempos muy grandes para alcanzar su fase estable, el cristal. De hecho estos tiempos pueden ser del orden de siglos.<sup>3</sup> Un ejemplo de esto es el propilenglicol, el cual nunca llega a cristalizar.

Ya que todos los líquidos pueden formar líquidos sobreenfriados, pero no todos los líquidos sobreenfriados pueden formar vidrios, Tammann en 1933 afirmó de forma empírica que para que un líquido sobreenfriado pueda ser susceptible de formar un vidrio, éste debe de tener una viscosidad muy alta, del orden de  $10^{13}$  poise<sup>1</sup>. Esta afirmación se puede entender al recordar algunos aspectos elementales del comportamiento de materiales líquidos y sólidos. Si a un sólido cristalino se le somete a un esfuerzo cortante, la relación entre el esfuerzo y la deformación, suponiendo que el primero no sobrepase el límite elástico del material, es lineal, y al coeficiente entre ellos se le conoce como el módulo cortante de rigidez ( $N$ ). Si ese mismo esfuerzo se le aplica a un líquido, éste no se deforma sino que exhibe un flujo viscoso cuya velocidad depende de la viscosidad ( $\eta$ ). En un material viscoelástico como el vidrio ocurren ambos. A la acción de un esfuerzo cortante precede una deformación seguida de un flujo viscoso con una recuperación parcial de la deformación si se quita el esfuerzo. La relación entre ambos efectos se puede cuantificar a través del número de Deborah, que se define como:

$$D = \frac{\eta}{N}$$

el cual tiene dimensiones de tiempo. Para la mayoría de los sólidos  $N$  es del orden de  $10^{11}$  en unidades c.g.s. Supongamos que los líquidos correspondientes tienen un valor del mismo orden de magnitud. Para líquidos ordinarios como el agua  $\eta$  es del orden de  $10^{-2}$  poise, lo que nos da un valor para el número  $D$  de  $10^{-13}$  seg. Esto es, la deformación cede a los  $10^{-13}$  segundos ( casi instantáneamente ) y el líquido fluye. Pero como sugiere Tammann, si se toma  $\eta$  del orden de  $10^{13}$  poise, entonces  $D$  es del orden de  $10^2$  segundos, lo cual nos indica que los cambios son muy lentos. De hecho si tomamos en cuenta que  $\eta$  aumenta considerablemente como  $e^{A/T}$  cuando la temperatura disminuye, entonces  $D$  puede tomar valores de horas y hasta días. Esto significa que los cambios en la configuración del líquido cerca de  $T_g$  inducidos por esfuerzos externos pueden exceder considerablemente el tiempo de duración de un experimento<sup>1</sup>.

Es muy posible que lo que sucede físicamente en un líquido sobreenfriado cuando la temperatura tiende a  $T_g$ , es que se desencadenan procesos de relajamiento interno en el líquido, que muy lentamente lo llevan a una estructura muy parecida a la del líquido pero con la apariencia de un sólido<sup>1</sup>.

Nos gustaría conocer en detalle los mecanismos moleculares subyacentes a la formación de un vidrio. Actualmente, aún en el caso de los vidrios formados a partir de moléculas simples como el glicerol o el propilenglicol, la respuesta está muy lejos de darse. Sin embargo han recibido un gran impulso y producido resultados sorprendentes experimentos enfocados a describir la transición vítrea desde un punto totalmente fenomenológico<sup>4,5,6</sup>. Esto implica recoger la información sobre el comportamiento de observables medibles en el laboratorio, e intentar resumirlas en un marco teórico.

Nuestra discusión de resultados experimentales se reducirá a los sistemas ideales, los cuales son líquidos sobreenfriados compuestos por moléculas simples cuya temperatura de transición es fácilmente medible en el laboratorio. Este requisito lo satisfacen el glicerol y el propilenglicol, cuya temperatura de transición oscila alrededor de 200 °K. La idealidad de estos sistemas radica en que del experimento se observa que existe un solo tiempo de relajación. Esto se puede interpretar pensando que ese tiempo está asociado a un solo mecanismo de relajación o bien que si existen varios tiempos de relajamiento, éstos son sensiblemente iguales y ocurren paralelamente.

Las técnicas que se han utilizado para estudiar la respuesta del líquido a temperaturas mayores que  $T_g$  han sido muy variadas<sup>4,5,6</sup>. Sin embargo todas ellas están basadas en la idea de perturbar el sistema mediante un agente externo. Esta perturbación induce una respuesta del sistema tal que, si la perturbación no es muy violenta, es proporcional a la inercia que el propio sistema opone a la perturbación. Esta inercia o susceptibilidad generalizada ( $\chi(\omega)$ ) puede entonces relacionarse con la respuesta del sistema y es susceptible de medirse experimentalmente.

Las técnicas más utilizadas son:

- a) propagación ultrasónica<sup>4</sup>
- b) espectroscopia térmica<sup>5</sup>
- c) relajación dieléctrica<sup>6</sup>
- d) espectroscopia de correlación fotónica
- e) difracción de neutrones

siendo las más importantes las tres primeras por la frecuencia con que se utilizan.

La relación que existe entre la susceptibilidad  $x(\omega)$  como función de la frecuencia  $\omega$  y la función  $\phi(t)$  que caracteriza la respuesta del sistema está dada por la ecuación:

$$\frac{x(\omega) - x(0)}{x(0) - x(\infty)} = - \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \dot{\phi}(t) dt \quad (1)$$

donde  $x(0) = x(\omega=0)$  es la susceptibilidad estática,  $x(\infty)$  es la frecuencia a  $t=0$  ( $\omega=\infty$ ) y

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

determina cómo varía en el tiempo la función que caracteriza la respuesta del sistema a la perturbación aplicada.

Si la perturbación se da por medio de un campo eléctrico entonces la susceptibilidad será la constante dieléctrica  $\epsilon(\omega)$ . Si la perturbación se hace con ondas sonoras la susceptibilidad estará dada por la complacencia  $\beta(\omega)$ ; y del mismo modo el calor específico  $C_p(\omega)$  será la susceptibilidad al aplicar una onda térmica como perturbación.

La deducción de la ec.(1) se da en el apéndice A, de modo que se pueda ilustrar el significado físico de la misma.

Es importante destacar que  $x(\omega)$  es una función compleja que tiene la siguiente forma:

$$x(\omega) = x'(\omega) + ix''(\omega) \quad (2)$$

donde  $x'(\omega)$  representa la parte no disipativa de la inercia y  $x''(\omega)$  es la parte relacionada con la absorción de energía.

El cálculo de  $x(\omega)$  se podría hacer en principio si se dispusiera de un modelo microscópico que nos permitiera calcular  $\phi(t)$  a partir de primeros principios en términos de los parámetros moleculares característicos de dicho modelo. Para los vidrios más simples que se puedan concebir éste es por el momento sólo un proyecto debido a la falta de modelos teóricos. Los pocos modelos teóricos que existen son incapaces de calcular la susceptibilidad. Debido a esto, los investigadores experimentales que estudian los líquidos sobreenfriados han decidido, por razones estrictamente de conveniencia sintetizar sus resultados en base a fórmulas empíricas con dos parámetros ajustables. Las más utilizadas en la literatura son, la fórmula de Cole y Davison<sup>7</sup> (CD)

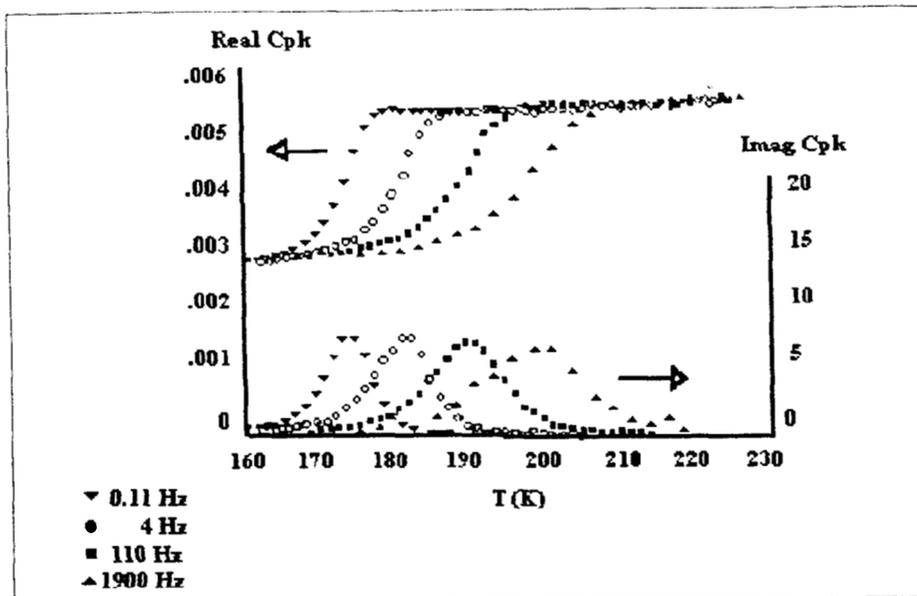
$$\phi(\omega) = (1 + i\omega\tau)^{-B'} \quad (3)$$

y la de Kohlrausch-Williams y Watts (KWW)

$$\phi(t) = \phi_0 \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right), \quad (4)$$

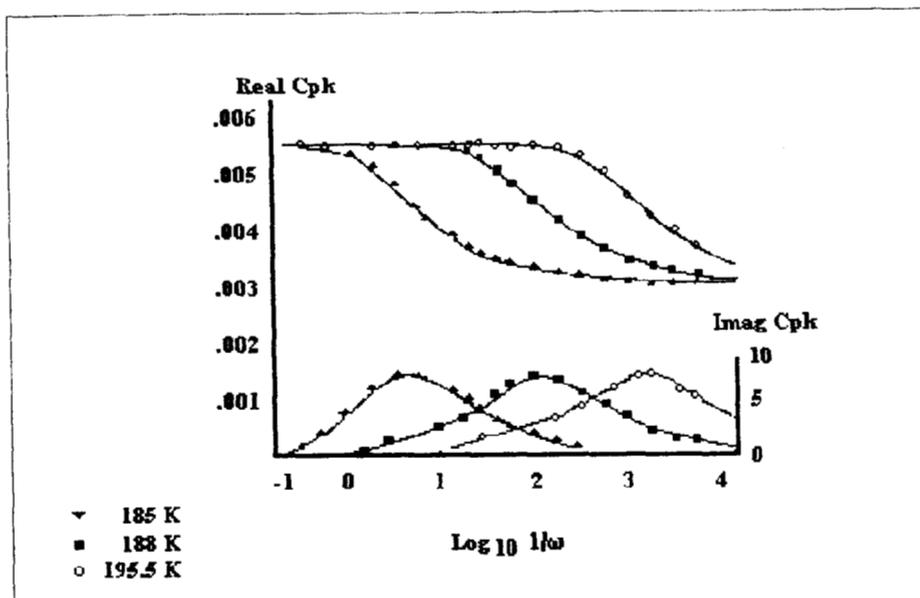
donde  $B$  y  $\beta$  son parámetros ajustables que toman valores entre 0 y 1 cuya desviación del valor 1 determina la característica de un decaimiento no exponencial,  $\phi_0 = \phi(t=0)$  y  $\tau$  y  $\tau_0$  se interpretan como el tiempo promedio de relajación de los procesos relevantes que ocurren durante la transición vítrea. La ec. (4) fue introducida por Kohlrausch<sup>8</sup> y posteriormente por Williams y Watts<sup>6</sup> en el estudio de la relajación dieléctrica. El que estos mecanismos de relajación son habitualmente no exponenciales se conoce desde 1847 cuando Kohlrausch propuso la ec. (4) para describir el comportamiento de barras elásticas sujetas a esfuerzos externos. Cuando  $\beta = 1$ , el decaimiento del mecanismo de relajación corresponde a una relación lineal entre causa y efecto. Cuando esto sucede se puede explicar el resultado con la termodinámica irreversible lineal, a este proceso se le conoce con el nombre de relajación de Debye<sup>9</sup>. El valor de  $\beta$  ha servido para clasificar a los vidrios. Angell<sup>10</sup> clasifica a los vidrios con valores  $\beta$  entre 0.8 y 1 como fuertes, y como débiles a los que tienen valores entre 0.3 y 0.5. La deducción de la ec. (4) cuando  $\beta = 1$  para un sistema de dipolos magnéticos se muestra en el apéndice B.

Los resultados que se obtienen experimentalmente para  $x(\omega)$  son todos de la misma naturaleza. En la gráfica 3 se muestra el comportamiento de  $C_p k$ ,  $k$  siendo la conductividad térmica, para el glicerol como función de la temperatura a cuatro diferentes frecuencias. Se sabe que  $k$  es prácticamente constante alrededor de  $T_g$ , por lo que estas curvas muestran el comportamiento de  $C_p$ .



Gráfica 3. Comportamiento de  $C_p k$  como función de la temperatura para el glicerol a cuatro frecuencias diferentes. Gráfica tomada de la ref. 5.

Las características más importantes de la gráfica 3 consisten en que  $Re(C_p k)$  decae cuando  $T$  tiende a  $T_g$ , pero además este decaimiento se observa a diferentes temperaturas dependiendo de la frecuencia, lo que nos indica que el tiempo de relajación aumenta cuando  $T$  disminuye. Por otro lado la parte  $Im(C_p k)$  tiene un máximo a la temperatura a la cual la parte real empieza a disminuir. También es importante señalar que la forma de las curvas en todos los casos es la misma sugiriendo que mediante un proceso de escalamiento adecuado se pueden poner todos los datos en una sola curva.



Gráfica 4. Comportamiento de  $C_p k$  como función de  $\log_{10} l/\omega$  para el glicerol a tres temperaturas diferentes. Las curvas sólidas están ajustadas para la parte  $Re(C_p k)$  por una KWW con  $\beta=0.61$  y para la parte  $Im(C_p k)$  con una DC con  $B'=0.44$ . Gráfica tomada de la ref. 5.

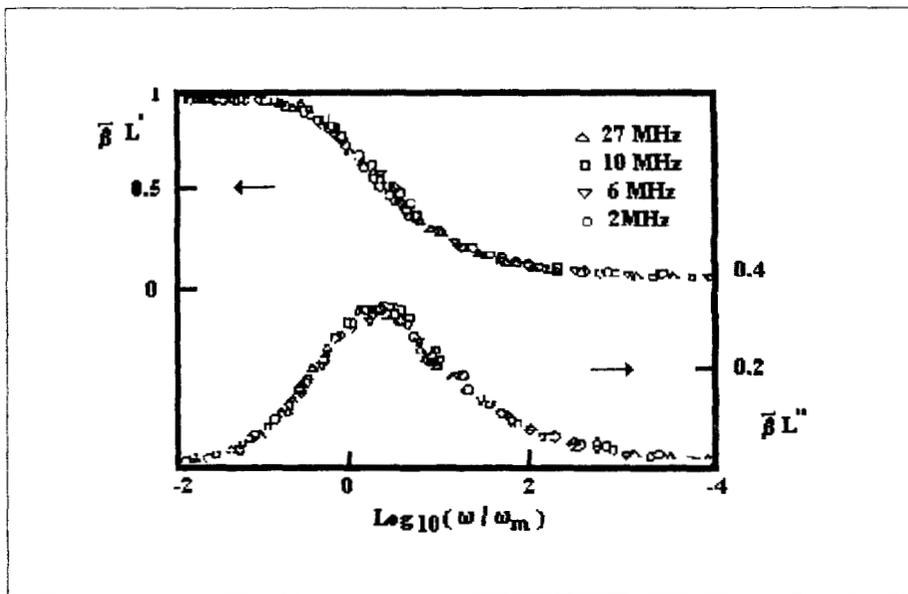
Para obtener información espectroscópica de estas mediciones, en la gráfica 4 se muestra  $C_p k$  como función del  $\log_{10} l/\omega$  a diferentes temperaturas. A frecuencias bajas (tiempos largos) observamos que se incluyen las contribuciones de todos los grados de libertad del sistema, lo cual corresponde al valor estático de la susceptibilidad. A frecuencias altas sólo contribuyen aquellos grados de libertad cuyos tiempos de relajación son muy pequeños, llamados modos de relajación rápidos. Para una  $T$  dada,  $(C_p k) - (C_p k)_\infty$  es aproximadamente igual a las diferencias de  $C_p k$  entre el líquido sobreenfriado y el líquido, quedando de manifiesto que los modos rápidos en el líquido son aquéllos que sobreviven en la transición al vidrio, y los modos lentos en el líquido, en el vidrio se congelan. También es importante recalcar que los ajustes hechos por medio de las ec. de CD y KWW a las curvas de la gráfica 4, muestran la naturaleza no exponencial del mecanismo de relajación.

Datos similares se han obtenido para el glicerol y para el propilenglicol utilizando la técnica de relajación dieléctrica y propagación ultrasónica. La comparación entre estas técnicas puede llevarse a cabo mediante los valores ajustables que aparecen en las ec. de KWW y CD, esto se muestra en la tabla 1. Es evidente que aunque los valores no son idénticos se puede encontrar una similitud entre ellos. Esto ha llevado a muchos investigadores a pensar que la naturaleza de estos mecanismos de relajación, al igual que en la transición de fase, depende de alguna característica general de las interacciones entre las moléculas. Sin embargo es muy importante destacar que ante la falta de un modelo microscópico que describa correctamente la forma de las curvas para la relajación no exponencial, esta afirmación no pasa de ser una conjetura.

	Material	$\beta$ (KWW)	B' (DC)
Espectroscopia de $C_p$	Glicerol	$0.65 \pm 0.03$	$0.51 \pm 0.03$
	Propilenglicol	$0.61 \pm 0.02$	$0.44 \pm 0.04$
Relajación dieléctrica	Glicerol	$0.80 \pm 0.02$	$0.58 \pm 0.03$
	Propilenglicol	0.75	$0.66 \pm 0.01$

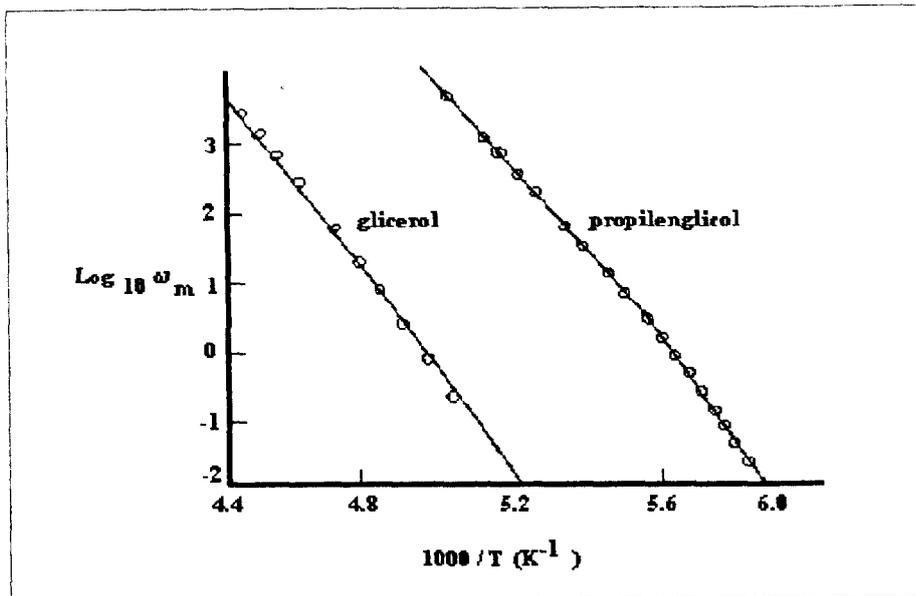
Tabla 1 Exponentes  $\beta$  para la ec. de KWW y B' para la ec. de DC para el ajuste de los datos experimentales del glicerol y el propilenglicol con dos espectroscopias. Tabla tomada de la ref. 5.

Si se hace un corrimiento de las curvas de  $x'(\omega)$  y  $x''(\omega)$  como función de  $\log_{10}\omega$ , se pueden superponer todas las curvas para diferentes frecuencias en una sola llamada gráfica maestra. Esto se muestra en la gráfica 5 para el caso de dispersión ultrasónica en glicerol a cuatro diferentes frecuencias. En este caso en particular  $x(\omega)$  es la complacencia  $\beta(\omega)$  definida como el recíproco del módulo elástico  $M^d$ .



Gráfica 5. En esta gráfica se muestra la parte real e imaginaria de la complacencia  $\beta(\omega)$  vs.  $\log_{10}\omega$ . Gráfica tomada de la ref. 1.

Del análisis de los datos experimentales se observa una característica fundamental en el estudio de las propiedades de los líquidos sobreenfriados en la vecindad de la transición vítrea, el máximo para  $x''(\omega)$  ocurre a una frecuencia que se denotara por  $\omega_m$  la cual depende de la temperatura. En la gráfica 6 se muestra la curva obtenida de graficar  $\log_{10}\omega_m$  como función de  $1000/T$  para el glicerol y para el propilenglicol. Esta dependencia de  $\omega_m$  con la temperatura es una característica fundamental en estos materiales.



Gráfica 6. En esta gráfica se observan las curvas obtenidas de graficar  $\log_{10}\omega_m$  como función de  $1/T$  para el glicerol y el propilenglicol. Gráfica tomada de la ref. 5.

La dependencia de  $\tau$  que aparece en la ec. KWW, que también representa el inverso de  $\omega_m$  ( $\tau=1/\omega_m$ ), fue descrita en forma empírica en 1921 por Vogel<sup>11</sup>, años más tarde por Tammann y Hesse<sup>12</sup>, y de forma independiente también por Fulcher<sup>13</sup>. Esta ecuación se conoce con el nombre de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)

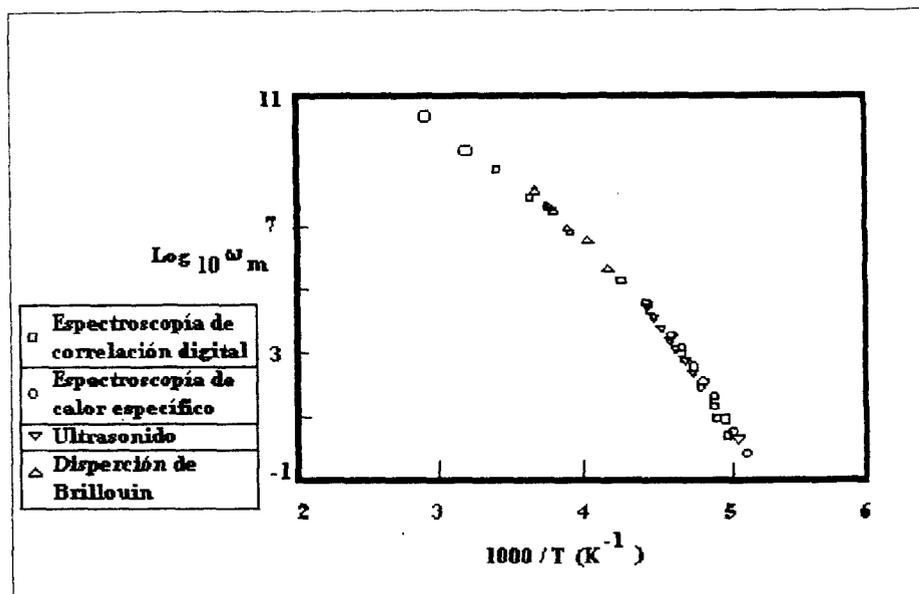
$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left\{\frac{B}{T - T_0}\right\}, \quad (5)$$

donde  $\tau_0$  es un tiempo de relajación de referencia y  $B$  y  $T_0$  son dos parámetros independientes no negativos. De la ec. (5) se puede observar que  $T_0$  corresponde al valor de temperatura para el cual  $\tau$  es infinito. Esto significa que el vidrio cuando llega a la temperatura  $T_0$  se encuentra físicamente imposibilitado para tener cambios en su configuración, lo que nos indica que los grados de libertad en el líquido sobreenfriado ya no pueden relajarse y por lo tanto la entropía del sólido y el vidrio es la misma. El que el vidrio se encuentre imposibilitado a tener cambios en su configuración se puede expresar en términos de la entropía configuracional ( $S_c$ ) del sistema como:

$$S_c(T_0) = 0. \quad (6)$$

A la temperatura  $T_0$  suele llamarse temperatura isoentrópica.

En la siguiente gráfica se muestra la dependencia de  $\log_{10}\omega_m$  como función de  $1/T$  para el glicerol a partir de datos obtenidos para diferentes espectroscopías.



Gráfica 7. Tiempos de relajamiento para el glicerol obtenido por 4 técnicas diferentes. Gráfica tomada de la ref.5.

Como era de esperarse los resultados son sorprendentes y de nuevo se pueden apreciar similitudes entre los datos obtenidos por diferentes técnicas, lo que sugiere que hay un solo mecanismo de relajación que gobierna a todos los fenómenos observados en estos materiales. Esto sin embargo no se cumple para todos los líquidos formadores de vidrios. En la tabla 2 se muestran algunos valores para  $B$  y  $T_0$  usados para ajustar datos experimentales de  $\omega_m$  como función de  $1/T$  usando una forma de VFT.

Espectroscopía	Material	Ajuste VFT		
		$\log_{10}\omega_m$	$T_0$	$B$
Calor específico	Glicerol	$14.6 \pm 0.9$	$112 \pm 5$	$2500 \pm 300$
	Propilenglicol	$13.8 \pm 0.4$	$114 \pm 7$	$2020 \pm 130$
Relajación dieléctrica	Glicerol	13.8	$137 \pm 10$	1740
	Propilenglicol	12.4	$122 \pm 11$	1650

Tabla 2. Parámetros de ajuste de una ecuación VFT para el glicerol y el propilenglicol a partir de los datos experimentales de dos espectroscopías diferentes. Tabla tomada de la ref. 5.

Todos los resultados anteriores se pueden englobar en algunos puntos de gran importancia. Primero, parece ser que para materiales simples como el glicerol y el

propilenglicol el tiempo de relajación promedio que se observa usando diferentes tipos de espectroscopías es el mismo. Esto sugiere que todos los fenómenos observados asociados con la transición vítrea en estos materiales están gobernados por un solo mecanismo de relajación. Para materiales de estructura más compleja que la de los sistemas ideales se observa que  $\tau$  obedece una ecuación del tipo VFT en un intervalo de temperatura alrededor de  $T_g$  pero cuando  $T$  disminuye estos muestran un comportamiento tipo Arrhenius

$$\tau \propto \exp \frac{A'}{kT},$$

que implica que  $\tau$  es finito hasta  $T=0$  °K. Para estos casos se incurriría a una violación al principio de Nernst ya que no se puede evitar la catástrofe de Kauzmann. Ya que esto es muy poco probable que ocurra se ha sugerido, por ejemplo, que el tiempo de relajación de  $C_p$  tienda a infinito aunque la relajación tipo Arrhenius que está relacionada con la viscosidad del material sea finita<sup>14</sup>. Este problema, así como otros que se presentan aun en los vidrios más simples, no se ha podido esclarecer debido a la falta de modelos teóricos.

Para describir la dependencia de  $\tau$  que se obtiene de los resultados experimentales también se ha utilizado la ley de escalamiento

$$\tau = \tau_0 \left( \frac{T - T_0}{T_0} \right)^\alpha, \quad (7)$$

en la que  $\tau_0$  es un tiempo de relajación de referencia y  $T_0$  y  $\alpha$  son dos parámetros independientes no negativos. Esta ecuación ha sido deducida por teorías recientes<sup>15,16</sup> para la transición vítrea. Algunas de estas teorías<sup>15</sup> se pueden derivar de la hidrodinámica no lineal, por lo que se pueden aplicar a una gran variedad de líquidos. Estas teorías predicen la existencia de la transición vítrea debida solamente a fenómenos dinámicos, y una divergencia para los tiempos de relajación en el líquido si  $\alpha \approx 2$ . Sin embargo investigaciones recientes con las teorías hidrodinámicas han demostrado que para correcciones de mayor orden en  $\alpha$  la discontinuidad desaparece. Debido a esto se esperaría ver  $\alpha \approx 2$  en el régimen de baja viscosidad pero no en el régimen de alta viscosidad. Para poder ajustar la ley de escalamiento a los datos experimentales para líquidos sobreenfriados Birge<sup>5</sup> ha obtenido un valor para  $\alpha$  del orden de 15, mucho mayor que el valor predicho por la teoría hidrodinámica, donde ésta encuentra una discontinuidad para los tiempos de relajación. La temperatura  $T_0$  para la cual la ley de escalamiento diverge es considerablemente mayor que la  $T_0$  obtenida por el ajuste de una ec. del tipo VFT (ver la tabla 2 y 3.).

La gran diferencia encontrada para  $T_0$  al utilizar diferentes formas en el ajuste de los mismos datos experimentales, demuestra la incertidumbre inherente que existe al extrapolar

frecuencias. Algunos autores<sup>5</sup> creen que la ec. de VFT es más apropiada para describir los resultados experimentales que la ley de escalamiento ya que los parámetros de la ec. de VFT tienen una justificación teórica. Algunas de las teorías que nos proporcionan esta justificación son la teoría de los volúmenes libres<sup>17</sup>, y más recientemente debido a la deducción de esta ecuación hecha por García-Colín<sup>18</sup> et. al. se tiene una idea más clara del significado físico de estos parámetros (más adelante se hablará de esta deducción con amplitud).

Espectroscopía	Material	Ajuste ley de escalamiento	
		$T_0$	$\alpha$
Calor específico	Glicerol	169±1	15.0±.06
	Propilenglicol	148±10	14.6±0.6

Tabla 3. Parámetros de ajuste para la ley de escalamiento de glicerol y propilenglicol a partir de los datos experimentales obtenidos de la espectroscopia de calor específico. Tabla tomada de la ref. 5.

Como se mencionó anteriormente, la dependencia de  $\tau$  en la temperatura para líquidos sobreenfriados no obedece un comportamiento exponencial tipo Arrhenius. Por ello varias formas empíricas han sido propuestas para describir esta dependencia. Otras formas empíricas se basan en la relación que existe entre el tiempo de relajación y el tiempo de relajación a una temperatura de referencia, a esta relación se le llama el factor logarítmico de corrimiento (LSF). Una de las formas que se encuentran con mayor frecuencia para describir el LSF

$$\log a_T \equiv \log \left[ \frac{\tau(T)}{\tau_s} \right], \quad (8)$$

es la propuesta en 1955 por Williams, Landel, y Ferry<sup>19</sup> (WLF)

$$-\log a_T = \frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)}, \quad (9)$$

donde  $a_T$  es el cociente de los tiempos de relajación a las temperaturas  $T$  y  $T_s$  respectivamente,  $T_s$  es una temperatura de referencia, y  $C_1$  y  $C_2$  son constantes. Esta ecuación, para un gran número de sustancias formadoras de líquidos sobreenfriados, se puede expresar en forma universal si  $T_s$  se ajusta de modo tal que  $C_1$  y  $C_2$  sean constantes cuyos valores son:

$$C_1=8.86 \quad \text{y} \quad C_2=101.6^\circ\text{C}.$$

En caso de que se quiera tomar otra temperatura de referencia  $T_s'$  en la ec. de WLF, entonces  $C_1$  y  $C_2$  tendrán que cambiarse en la ec. (6) por unos nuevos valores  $C_1'$  y  $C_2'$  respectivamente. Esto se puede demostrar si se observa que

$$-\log a_T = -\log \frac{\tau(T)}{\tau(T_s')} = -\log \frac{\tau(T)}{\tau(T_s)} + \log \frac{\tau(T_s)}{\tau(T_s')} = -\log a_T + \log a_{T_s'}.$$

Utilizando la ec. (8) para el  $\log a_T$  y para el  $\log a_{T_s'}$  estas nuevas constantes primas tomaran valores de las siguientes relaciones,

$$C_1' = \frac{C_1 C_2}{\left[ C_2 - (T_s - T_s') \right]}, \quad (10a)$$

y

$$C_2' = C_2 - (T_s - T_s'). \quad (10b)$$

En particular si la temperatura de referencia se escoge de modo tal que  $T_s' - T_g = 0$ , al utilizar las ec. (10a) y (10b), se tiene una nueva relación para el LSF:

$$-\log a_T = \frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}. \quad (11)$$

Williams, Landel, y Ferry observaron que para algunos materiales el valor de  $T_s$ , el cual da el carácter de universal al LSF si se toman  $C_1=8.86$  y  $C_2=101.6^\circ\text{C}$ , se localiza más o menos a  $50^\circ\text{C}$  por encima de  $T_g$ .

Bässler<sup>20</sup> introduce otra forma para el LSF la cual toma carácter de universal para algunos vidrios orgánicos e inorgánicos en el régimen de alta viscosidad. La forma que él propone tiene una dependencia de  $1/T^2$

$$LSF = m \left( \frac{T_0}{T} \right)^2 + b(T_s). \quad (12)$$

Bässler<sup>20</sup> encuentra esta dependencia cuadrática al ajustar valores experimentales para  $\tau$ . También estudia la forma de la viscosidad para líquidos sobreenfriados y utilizando conceptos desarrollados para transporte de energía encuentra que:

$$\eta(T) = 10^{14} \exp \left[ T_0^2 \left[ \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_g^2} \right] \right], \quad (13)$$

donde  $\eta$  está dada en poise. Los materiales que Bässler estudió son:  $B_2O_3$ ,  $\alpha$ -phenyl-o-cresol, glicerol, propanol, glucosa, o-terphenyl, salol, y  $4Ca(NO_3)_2 \cdot 6KNO_3$ . Estos resultados ponen de manifiesto la dependencia  $T_0^2/T^2$  del exponente en la relación para  $\tau$ .

Entre los esfuerzos por obtener expresiones para el LSF y para  $T_0$  de un modelo teórico se encuentra el de Adam Gibbs<sup>21</sup>, basado en el modelo de latiz para la transición vítrea propuesto por Gibbs y Di Marzio<sup>22</sup>. Este modelo es el único razonable disponible hasta la fecha y esto se debe a la coherencia con que este modelo reproduce los datos experimentales. Con este modelo, Gibbs y Di Marzio, encuentran algunas de las propiedades termodinámicas y la forma para la entropía en términos de parámetros de la latiz. También predicen una transición de fase de segundo orden y ponen de manifiesto la existencia de  $T_0$ . En 1965, Adam y Gibbs<sup>21</sup> con este mismo modelo encuentran una expresión teórica para el LSF en términos de la entropía configuracional del sistema, y por otro lado también encuentran una expresión para  $T_0$  en términos de  $T_g$  para cada vidrio en particular.

Adam y Gibbs asumen en su modelo que tienen subsistemas con  $z$  moléculas. También que los subsistemas están en contacto mecánico y térmico unos con otros, por lo que consideran un ensamble isotérmico-isobárico de  $N$  subsistemas independientes, equivalentes y distinguibles. Ellos escriben la función de partición para el ensamble como:

$$\Delta(z, P, T) = \sum_{E, V} w(z, E, V) \exp(-E / kT) \exp(-PV / kT) \quad (14)$$

donde  $w$  es la degeneración del nivel de energía  $E$  y  $V$ , el volumen del subsistema. La probabilidad de transición de una región, como función de  $z$ , es:

$$W(T) = A \exp(-z\Delta\mu / kT) \quad (15)$$

donde  $\Delta\mu$  es la energía potencial que destruye el arreglo cooperativo por monómero. Introduciendo en la ecuación anterior la entropía configuracional crítica ( $S_c^*$ ), y tomando el tiempo de relajación recíproco a la probabilidad de transición, Adam y Gibbs encuentran que el LSF puede ser escrito como

$$-\log a_T = 2.303 \left( \frac{\Delta\mu S_c^*}{k_B} \right) \left[ \frac{1}{T_s S_c(T_s)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right]. \quad (16)$$

Recapitulando, en esta ec.  $\Delta\mu$  es la energía potencial que destruye el arreglo cooperativo por monómero,  $S_c^*$  es la entropía configuracional crítica y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. La constante  $\Delta\mu S_c^*/k_B$  puede ser calculada del modelo ( ver la tabla I de la referencia 21). Para poder calcular el cambio de la entropía configuracional específica  $S_c$  en la ec. (16), Adam y Gibbs hacen dos aproximaciones. La primera es aproximar el calor específico configuracional por el calor específico del sistema. Esto lo hicieron ya que ellos no conocían la forma explícita del calor específico y por lo tanto no podían quitarle la contribución vibracional para obtener finalmente el calor específico configuracional. La segunda es aproximar el calor específico del sistema por una constante, que de hecho ellos toman como el valor obtenido experimentalmente para el calor específico a  $T_g$ . Utilizando estas dos aproximaciones, la relación termodinámica

$$S_{c_a} - S_{c_b} = \int_{T_a}^{T_b} \left[ \frac{\Delta C_{p_c}}{T} \right] dT, \quad (17)$$

y la existencia de  $T_0$  para la cual  $S_c(T_0)=0$ , Adam y Gibbs encuentran que

$$S_c(T) = \Delta C_p \ln \left( \frac{T}{T_0} \right). \quad (18)$$

Con este último resultado ellos pueden escribir el LSF ( expresado en la ec. (16) ) en la forma propuesta por WLF,

$$-\log a_T = \frac{a_1 (T - T_s)}{a_2 + (T - T_s)} \quad (19)$$

donde

$$a_1 = \frac{2.303 \left( \frac{\Delta \mu S_c^*}{k_B} \right)}{\Delta C_p T_s \ln \left( \frac{T_s}{T_0} \right)} \quad (20)$$

y

$$a_2(T) = \frac{T_s \ln \left( \frac{T_s}{T_0} \right)}{\ln \left( \frac{T_s}{T_0} \right) + \left( 1 + \left( \frac{T_s}{T - T_s} \right) \right) \ln \left( \frac{T}{T_s} \right)} \quad (21)$$

Tomando la temperatura de vitificación  $T_g$  como la temperatura de referencia  $T_s'$ , calculando los valores para  $C_1'$  y  $C_2'$  de las ecs. (10a) y (10b), y aproximando  $a_2=C_2$  ( ver ec. (9) ), Adam y Gibbs encuentran una relación entre  $T_0$  y  $T_g$

$$\frac{T_g}{T_0} = \exp \left( \frac{T_g}{C_2'} - 1 \right)^{-1} \quad (22)$$

De este modo la ec. (22) nos da la posibilidad de obtener el valor de  $T_0$  si se conoce el valor de  $T_g$ .

Es importante subrayar que  $T_g$  no está definida unívocamente y depende de la forma en que se lleve a cabo el proceso de sobreenfriado en el vidrio. Por lo tanto el valor de  $T_0$  evaluado por medio de la ec. (22) tampoco sera único. Es importante hacer notar que la  $T_0$  definida en la ec. (6) no depende de ninguna temperatura de referencia.

El principal problema para calcular el LSF a partir de la ecuación (16) consiste en calcular la entropía configuracional. García-Colín, del Castillo y Goldstein<sup>18</sup> utilizan la ec. propuesta por Di Marzio y Dowell<sup>23</sup> para el calor específico para escribir el calor específico configuracional.

Di Marzio y Dowell incorporan vibraciones al modelo de latiz de Gibbs-Di Marzio encontrando una relación para el calor específico sin parámetros ajustables en la cual sólo se incluyen parámetros de la estructura química. La relación está dada por:

$$\Delta C_p = R(\Delta\varepsilon/kT_g)^2 f(1-f) + RT_g \Delta\alpha(4 - T_g \Delta\alpha/0.06) + 0.5T_g \Delta\alpha c_p(T_g^-). \quad (23)$$

El primer término de la ecuación es configuracional y representa el cambio en la forma de las moléculas. El segundo término también es configuracional y representa un cambio en el volumen. Finalmente el tercer término representa las contribuciones vibracionales debido a cambios en la frecuencia característica a diferentes temperaturas. El primer término contribuye al calor específico con un 50%, el segundo con un 30%, y el tercero con un 20%.

García-Colín et. al., omitiendo la contribución vibracional de la ec. (23), obtienen que el calor específico configuracional puede escribirse como:

$$\Delta C_{p_c} = \frac{A}{T^2} + DT - CT^2 \quad (24)$$

donde

$$A = R \left[ \frac{\Delta\varepsilon}{k_B} \right]^2 f(1-f), \quad (25a)$$

$$D = 4R\Delta\alpha \quad \text{y}, \quad (25b)$$

$$C = 4.17B\Delta\alpha. \quad (25c)$$

En las ecs. (23), (25a), (25b) y (25c)  $\Delta\varepsilon$  es la diferencia de energía entre los levogiros y los trans-isómeros,  $f$  es el número de ligaduras ("flexes"),  $R$  la constante universal de los gases, y  $\Delta\alpha$  es el coeficiente de expansión volumétrica. Es importante resaltar que en la ec. (24) el término correspondientes a la contribución vibracional del calor específico no fue tomado en cuenta ya que éste no contribuye con la entropía configuracional. Los valores de las constantes  $A$ ,  $D$ , y  $C$  para siete materiales se muestran en la tabla 4.

MATERIAL	$A$ (J K/mol)	$D$ (J K <sup>2</sup> mol)	$C$ (J/ K <sup>3</sup> mol)
PIB	489648	0.0145	0.00002
PS	1669548	0.0093	0.00001
PVAC	1674450	0.0165	0.00003
PMMAC	2571912	0.0103	0.00001
PVC	1444908	0.0124	0.00001
PAM	457056	0.0133	0.00002
GLYCEROL	629442	0.00798	0.00000799

Tabla 4. Valores de las constantes  $A$ ,  $D$ , y  $C$  para la ec. (16). Valores tomados de la ref. (11).

Tomando en cuenta que  $S(T_0)=0$ , en combinación con las ecuaciones (17) y (24), y suponiendo que la ecuación (24) es válida para el intervalo de temperatura entre  $T_0$  y  $T_s$ ; García-Colín et. al. obtienen que la entropía configuracional se puede escribir como

$$S_c(T_s) = (T_s - T_0) \left\{ \left[ \frac{A}{2T_s^2 T_0^2} - C \right] (T_s + T_0) + B' \right\}. \quad (26)$$

Introduciendo esta última ecuación en la ec. (16) obtienen el LSF sin ninguna aproximación y sin ningún parámetro ajustable. También escriben  $\tau$  en la forma de VFT

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left[ \frac{K}{F(T)(T - T_0)} \right], \quad (27)$$

donde el valor de la constante  $K=2.303\Delta\mu S_c^*/k_B$  y la definición de  $F(T)$  se puede ver en las ecs. (9), (10a) y (10b) de la ref. 20.

En otro de los esfuerzos por encontrar las formas propuestas para el LSF a partir de modelos teóricos, Goldstein, del Castillo y García-Colín<sup>24</sup> escriben el LSF en la forma que propone Bässler ( ec. (12) ) a partir del modelo de Gibbs Di Marzio, utilizando además para esto la fórmula del calor específico propuesta por Di Marzio y Dowell. Los valores para el ajuste de la recta obtenidos por Goldstein et. al., concuerdan de manera sorprendente con los valores experimentales obtenidos por Bässler.

## **CAPITULO III**

### **LA ECUACION DE LSF**

La importancia de el factor logarítmico de corrimiento (LSF) radica en que se puede determinar experimentalmente, es decir,  $a_T$  se puede obtener de datos experimentales. La forma que se ajusta al  $\log a_T$  con mayor frecuencia es la propuesta por Williams-Landel-Ferry (WLF), esto se debe a la facilidad con que se pueden calcular  $C_1$  y  $C_2$  a partir de los datos experimentales. Uno de los procesos que se siguen para ajustar una WLF a el LSF es escribiendo la ecuación de WLF de la siguiente manera:

$$\frac{(T - T_s)}{\log a_T} = -\frac{1}{C_1}(T - T_s) - \frac{C_2}{C_1} \quad (28)$$

Al graficar  $(T - T_s)/\log a_T$  vs.  $(T - T_s)$  la pendiente ( $m'$ ) de la recta obtenida se identifica con el inverso de  $C_1$ , y de obtener la ordenada al origen ( $b$ ) se puede calcular  $C_2$ , es decir:

$$C_1 = -\frac{1}{m'} \quad (29a)$$

y que

$$C_2 = \frac{b}{m'} \quad (29b)$$

Otro procedimiento para ajustar la forma de WLF al LSF esta basado en la ec. (10b). Se define una temperatura característica como:

$$T_s - C_2 \equiv T_\infty, \quad (30)$$

donde  $T_\infty$  es la temperatura a la cual  $\log a_T$  tiende a infinito si se escribe en la forma de WLF. La temperatura  $T_\infty$  es usualmente llamada la temperatura de Vogel debido a la similitud con una temperatura característica que se utiliza en la ec. empírica de Vogel<sup>11</sup>, la cual describe la viscosidad como función de la temperatura.

La ecuación de WLF, utilizando la ec. (30), se puede escribir como:

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_s)}{T - T_\infty}. \quad (31)$$

Si se grafica el  $\log a_T$  vs.  $(T - T_s)/(T - T_\infty)$  se puede escoger  $T_\infty$  de forma apropiada para que esta recta pase por el origen, quedando de esta forma determinada  $T_\infty$ . Por otro lado  $C_1$  puede determinarse al calcular la pendiente de esta recta.

La temperatura  $T_\infty$  también aparece en la ecuación empírica para la viscosidad como función del tiempo introducida por Fulcher<sup>15</sup>, Tammann y Hesse<sup>12</sup>

$$\log \eta = A' + \frac{B''}{T - T_\infty}, \quad (32)$$

donde  $A'$  y  $B''$  son parámetros ajustables. Si la pequeña diferencia que existe entre la dependencia con respecto a la temperatura que tienen la viscosidad ( $\eta$ ) y el tiempo de relajación ( $\tau$ ) se ignora, los coeficientes  $C_1$  y  $C_2$  de la ec. de WLF pueden asociarse con los parámetros de la ecuación de Fulcher, Tammann y Hesse (FTH) de la siguiente forma<sup>25</sup>:

$$C_1 = B''(T_s - T_\infty) \quad (32a)$$

y

$$C_2 = T_s - T_\infty. \quad (33a)$$

Estas relaciones nos permiten escribir la ecuación de FTH una vez que se ha determinado  $B''$ . En la ec. de FTH se puede observar que  $\eta$  y  $\tau$  tienden a infinito a la temperatura  $T_\infty$ , pero esta predicción no puede ser tomada en el mismo sentido que en la ec. de VFT ya que la ecuación de FTH sólo se ajusta a temperaturas mayores que  $T_g$ . La relación entre  $B''$  y la dureza interna de las cadenas poliméricas ha sido estudiada por Miller<sup>26</sup>, lo que representa uno de los primeros intentos por dar una interpretación física de ésta cantidad.

Como objetivo principal en este trabajo, inspirado en el trabajo de García-Colín et. al., se obtendrá una expresión general para el LSF tomando la forma propuesta por WLF, que se encuentra a partir del modelo de Gibbs Di Marzio, tomando la forma:

$$-\log a_T = \frac{a'_1(T - T_s)}{a'_2 + (T - T_s)}$$

Las ecs. que se encuentran para  $a'_1$  y  $a'_2$  dependen de constantes y de la entropía configuracional como función de la temperatura, respectivamente. En la ec. para  $a'_2$  la dependencia que se introduce para calcular la entropía es determinante para establecer su valor. En el caso en que el calor específico configuracional se tome como constante, lo cual corresponde al valor del calor específico a  $T_g$ , se recuperan todos los resultados obtenidos por Adam y Gibbs. En caso de utilizar en  $a'_2$  la forma propuesta para el calor específico configuracional por García-Colín et. al., se obtiene una generalización de todos los resultados obtenidos por Adam y Gibbs. A partir de la generalización obtenida para  $a'_2$ , y comparando su forma con el valor obtenido en el experimento para  $C_2$  ( ver la ec. (9) ), se encuentra una ecuación que relaciona  $T_0$  con  $T_g$ . Utilizando la ec (32a) en la generalización encontrada para WLF, se obtiene la forma propuesta por VFT. Comparando esta última con la ley de escalamiento se obtiene una expresión para  $\alpha$  ( ver ec. (5) ). Por medio de un ajuste de mínimos cuadrados y de la relación entre  $T_0$  y  $T_g$  encontrada en este trabajo, la forma generalizada obtenida para WLF se escribe como  $1/T^2$ ; con lo que WLF se puede escribir en la forma propuesta por Bässler. Todos estos resultados se comparan con los obtenidos experimentalmente.

## **CAPITULO IV**

### **GENERALIZACION DE LA ECUACION DE WLF.**

### **COMPARACION CON EL EXPERIMENTO**

Para lograr deducir la nueva versión de la ecuación de LSF, partimos del hecho que el tiempo de relajación es inversamente proporcional a la probabilidad de transición en el modelo de Gibbs Di Marzio<sup>22</sup>. Debido a esto se puede escribir el factor logarítmico de corrimiento (LSF) como:

$$-\log a_T = 2.303^{-1} \left( \frac{\Delta\mu S_c^*}{k_B} \right) \left[ \frac{1}{T_s S_c(T_s)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right]. \quad (34)$$

Manipulando algebraicamente esta última ecuación, el LSF se puede escribir en la forma propuesta por WLF

$$-\log a_T = \frac{a'_1 (T - T_s)}{a'_2 + (T - T_s)}, \quad (35)$$

donde

$$a'_1(T) = \frac{2.303^{-1} \left( \frac{\Delta\mu S_c^*}{k_B} \right)}{T_s S_c(T_s)} \quad (36)$$

y

$$a'_2(T) = \frac{T_s S_c(T_s)}{S_c(T_s) + (S_c(T) - S_c(T_s)) \left( \frac{T}{T - T_s} \right)}. \quad (37)$$

En estas ecuaciones,  $S_c(T_s)$  es la entropía configuracional evaluada en la temperatura de referencia, y todos los demás parámetros tienen el mismo significado que en la ec. (16). Las ecs. (36) y (37) son claramente una generalización de las ecuaciones (20) y (21) obtenidas por Adam y Gibbs. La forma que tomen las ecs. (36) y (37) dependerán únicamente de la dependencia que se utilice en ellas para evaluar la entropía configuracional. Si para calcular la entropía configuracional el calor específico se aproxima por una constante, inmediatamente se obtienen las expresiones para  $a_1$  y  $a_2$  obtenidas por Adam y Gibbs. Introduciendo la expresión propuesta por García-Colín et. al. para la entropía configuracional

$$S_c(T_s) = (T_s - T_0) \left\{ \left[ \frac{A}{2T_s^2 T_0^2} - C \right] (T_s + T_0) + B' \right\}. \quad (26)$$

en las ecs. (36) y (37), éstas se pueden escribir como:

$$a_1'(T_s) = \left\{ 2.303 T_s (T_s - T_0) \left[ \left[ \frac{A}{2T_s^2 T_0^2} - C \right] (T_s + T_0) + B' \right] \right\}^{-1} \left( \frac{\Delta \mu S_c^*}{k_B} \right), \quad (38)$$

y

$$a_2'(T) = T_s \left\{ 1 + \frac{\left( (T - T_0) \left[ \frac{A}{2T^2 T_0^2} - C \right] (T - T_0) + B' \right)}{\left( (T_s - T_0) \left[ \frac{A}{2T_s^2 T_0^2} - C \right] (T_s + T_0) + B' \right)} - 1 \right\} \left( \frac{T}{T - T_s} \right)^{-1}. \quad (39)$$

Estas ecuaciones nos permiten escribir una generalización del LSF al introducirlas en la ec. (35) obteniendo una ecuación sin parámetros ajustables, obteniéndose una forma más general para WLF que la obtenida por Adam y Gibbs.

Es importante destacar de estas dos ecuaciones que  $a_1'$  es una constante como se obtiene en el experimento, pero  $a_2'$  es una función que depende de  $T$ . También estos resultados ponen de manifiesto que los parámetros  $a_1'$  y  $a_2'$  no son necesariamente universales como se predice del experimento, sino que dependen del material que se está estudiando.

Udayan Mohanty<sup>27</sup> obtuvo en 1990 una generalización del LSF a partir del modelo de Gibbs Di Marzio. Mohanty escribe

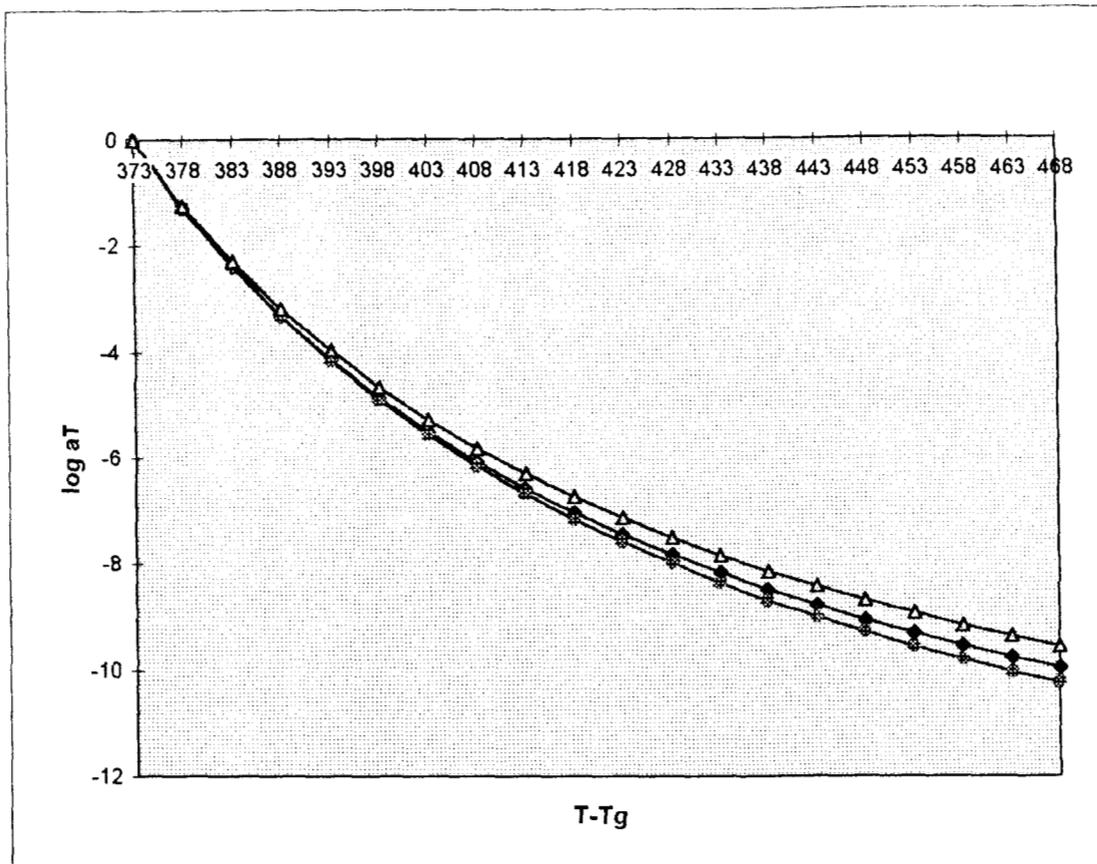
$$\frac{S_c^* N_A}{S_c(T)} = \frac{\alpha(T)}{f(T)},$$

donde  $S_c^*$  es la entropía configuracional crítica,  $N_A$  el número de Avogadro  $S_c$  la entropía configuracional y  $f(T)$  y  $\alpha(T)$  son dos funciones desconocidas. Al substituir esta última relación en la probabilidad de transición ( ec.(15) ) calculada por Adam y Gibbs, escribe el LSF en función de  $\alpha(T)$  y  $f(T)$ . Al manipular algebraicamente el LSF lo escribe en la forma

de WLF encontrando una nueva  $a_1$  y una nueva  $a_2$  como función de  $\alpha(T)$  y  $f(T)$ . Al comparar su  $a_2$  con  $C_2$  Mohanty puede encontrar una relación entre  $T_0$  y  $T_g$  ( que es la misma que se encuentra en este trabajo ) y además la forma de  $f(T)$  en función de  $C_2$  y  $T_g$  . Ya que Mohanty no conoce la forma explícita de la entropía él no puede decir cómo es  $\alpha(T)$  lo cual le impide calcular  $a_2$  de su modelo. Y esto es la principal diferencia entre nuestro resultado y el de Mohanty ya que nosotros, por medio de la ecuación (39), lo podemos hacer. Además esto nos permitirá más adelante calcular el valor de las constantes que aparecen en la ec. (38).

A continuación se muestra la comparación de las curvas obtenidas de la ec. de WLF para el poliestireno ( PS ). En la gráfica 1 se muestra la curva correspondiente al ajuste experimental que se hace tomando  $T_s=373 K$ ,  $C_1'=15.90$  y  $C_2'=56.6 K$  en la ec. de WLF (ec. (9)). En la curva obtenida por Adam y Gibbs, para la WLF se toma el valor de  $a_1$  igual al de  $C_1'$ , y el valor de  $a_2$  se toma de la ecuación (21), tomando  $\Delta C_p=6.45 cal/mol K$  ,  $T_g=373 K$  y  $T_g/T_0=1.20$  . La tercera curva se obtiene de graficar la ecuación (35), para cuyo fin se iguala  $a_1'$  con  $C_1'$ , y se toma  $a_2'$  de la ec.(39). Los valores de  $C_1'$ ,  $C_2'$  ,  $T_g$  ,y  $T_s$  se extrajeron de la tabla 1 de la referencia 5. La diferencia entre la segunda curva y la tercera es la forma en que se evalúa la entropía configuracional. Los valores que se esperan al calcular la entropía configuracional a partir de la ecuación que proponen García-Colín et. al. deben ser menores que los calculados por Adam y Gibbs. Esto se debe a que Adam y Gibbs al calcular la entropía configuracional toman al calor específico como el de todo el sistema, mientras que al calcular la entropía con la forma propuesta por García-Colín et. al. sólo se hace tomando en cuenta la parte configuracional del calor específico.

En la gráfica 8 se puede observar que la curva obtenida por Adam y Gibbs para el  $\log a_T$  es un mejor ajuste a los resultados experimentales que la obtenida por este trabajo que se obtiene al graficar la ec. (35) con  $a_1'$  y  $a_2'$  . La generalización de la ec. de WLF obtenida en éste trabajo tiene la ventaja de que se puede dar una curva para cada forma de la entropía que se de, de modo que la curva de la ec. de WLF tendrá una mejor concordancia con los datos experimentales en la medida en que la entropía mejor la haga. Esta diferencia para fines prácticos es en realidad inapreciable. De la gráfica también se puede concluir que la curva obtenida en este trabajo es una excelente aproximación a la obtenida del experimento.



Gráfica 8. Ajustes para la ecuación de WLF. La curva con  $\Delta$  es el ajuste hecho de la ec. (35) con  $a_1'$  y  $a_2'$ . La curva con  $\diamond$  representa la ec. de WLF que reproduce el mayor número de puntos experimentales, donde se tomó  $C_1'=15.90$  y  $C_2'=56.6$  K. La curva con  $\bullet$  representa el ajuste obtenido por Adam y Gibbs, ecuación (19).

En el capítulo II se mencionó que para que la ec. de WLF ( ec. (9) ) tomara un carácter universal las constantes  $C_1$  y  $C_2$  tienen que tomar los valores  $C_1=8.86$  y  $C_2=101.6^\circ\text{C}$ , eligiendo un valor apropiado para  $T_s$  para el cual  $C_1$  y  $C_2$  representan a una gran familia de líquidos sobreenfriados. Al igualar  $a_2'(T_0)$  ( de la ec. (39) ) con  $C_2'$ , y tomando la temperatura de referencia  $T_s$  como  $T_g$ , se obtiene una relación entre  $T_g$  y  $T_0$ , a saber

$$T_g - T_0 = C_2' \quad (40a)$$

ó

$$\frac{T_g}{T_0} = 1 + \frac{C_2'}{T_g - C_2'} \quad (40b)$$

Adam y Gibbs obtienen que la relación entre  $T_0$  y  $T_g$  está dada por

$$\frac{T_g}{T_0} = \exp \left[ \frac{T_g}{T_g - C_2'} - 1 \right]^{-1} \quad (41)$$

Es fácil verificar que la ec. (40b) representa los dos primeros términos en el desarrollo en serie de Taylor de la ec. (41). El valor menor que se obtiene en la relación entre  $T_0$  y  $T_g$  de la ecuación (40a ó b) con respecto a la ec. (41), se explica al observar que en nuestro modelo se ha tomado el calor específico configuracional, que es sólo una parte del calor específico del sistema. La ec. (40a) es uno de los resultados más importantes de este trabajo, ya que además de darnos una relación para calcular  $T_0$  si se conoce  $T_g$ , nos proporciona la relación exacta entre ambas cantidades si la ecuación que se utiliza para ajustar los datos experimentales obtenidos de la relajación es una WLF. En el Capítulo III se vio que si se define una temperatura característica con la ec. (30) donde  $T_\infty$  es la temperatura a la cual  $\log a_T$  es infinito, se podía escribir la ec. de WLF como la ecuación (31).

De comparar la ec. (40a) con la ecuación (30) se tiene una clara identificación de  $T_0$  con  $T_\infty$ , y por lo tanto una clara interpretación de  $T_0$ .  $T_0$  es la temperatura a la cual el tiempo de relajación es infinito.

También la ec. (40a) nos proporciona un valor constante para  $T_0$  ya que el valor de  $T_0$  no depende de  $T_g$  en esta ecuación, ya que en este caso  $T_g$  es sólo una temperatura de referencia, y en caso de tomar otra como la temperatura de referencia también se tendría que tomar una nueva  $C_2'$ . Esto se debe a que para obtener la ec. (40a) se tomó  $T_g$  como  $T_s$ , pero en caso de tomar otra temperatura como la temperatura de referencia tan sólo se tendrá que tomar su respectiva  $C_2'$ , la cual se calcula de la ec. (10b). Por lo tanto esta ecuación nos indica que  $T_0$  no depende del proceso por el cual se sobreenfria al vidrio.

En la tabla 5 se muestran los valores de  $T_0$  y de  $T_g/T_0$  obtenidos de las ecuaciones (40a) y (41). Los valores de  $C_2'$  se tomaron de la referencia (12). En la tercera columna se muestran los valores obtenidos por Adam y Gibbs<sup>21</sup> de la ec. (41). En la quinta columna se encuentran los valores calculados en esta trabajo de la ecuación (40a). Los valores obtenidos en este trabajo son de mayor magnitud que los encontrados en el trabajo de Adam y Gibbs.

Adam y Gibbs obtienen que la relación entre  $T_0$  y  $T_g$  está dada por

$$\frac{T_g}{T_0} = \exp \left[ \frac{T_g}{T_g - C_2'} - 1 \right]^{-1} \quad (41)$$

Es fácil verificar que la ec. (40b) representa los dos primeros términos en el desarrollo en serie de Taylor de la ec. (41). El valor menor que se obtiene en la relación entre  $T_0$  y  $T_g$  de la ecuación (40a ó b) con respecto a la ec. (41), se explica al observar que en nuestro modelo se ha tomado el calor específico configuracional, que es sólo una parte del calor específico del sistema. La ec. (40a) es uno de los resultados más importantes de este trabajo, ya que además de darnos una relación para calcular  $T_0$  si se conoce  $T_g$ , nos proporciona la relación exacta entre ambas cantidades si la ecuación que se utiliza para ajustar los datos experimentales obtenidos de la relajación es una WLF. En el Capítulo III se vio que si se define una temperatura característica con la ec. (30) donde  $T_\infty$  es la temperatura a la cual  $\log a_T$  es infinito, se podía escribir la ec. de WLF como la ecuación (31).

De comparar la ec. (40a) con la ecuación (30) se tiene una clara identificación de  $T_0$  con  $T_\infty$ , y por lo tanto una clara interpretación de  $T_0$ .  $T_0$  es la temperatura a la cual el tiempo de relajación es infinito.

También la ec. (40a) nos proporciona un valor constante para  $T_0$  ya que el valor de  $T_0$  no depende de  $T_g$  en esta ecuación, ya que en este caso  $T_g$  es sólo una temperatura de referencia, y en caso de tomar otra como la temperatura de referencia también se tendría que tomar una nueva  $C_2'$ . Esto se debe a que para obtener la ec. (40a) se tomó  $T_g$  como  $T_s$ , pero en caso de tomar otra temperatura como la temperatura de referencia tan sólo se tendrá que tomar su respectiva  $C_2'$ , la cual se calcula de la ec. (10b). Por lo tanto esta ecuación nos indica que  $T_0$  no depende del proceso por el cual se sobreenfria al vidrio.

En la tabla 5 se muestran los valores de  $T_0$  y de  $T_g/T_0$  obtenidos de las ecuaciones (40a) y (41). Los valores de  $C_2'$  se tomaron de la referencia (12). En la tercera columna se muestran los valores obtenidos por Adam y Gibbs<sup>21</sup> de la ec. (41). En la quinta columna se encuentran los valores calculados en esta trabajo de la ecuación (40a). Los valores obtenidos en este trabajo son de mayor magnitud que los encontrados en el trabajo de Adam y Gibbs.

Material	Exp. *	Adam-Gibbs *	Adam-Gibbs *	$T_g-T_0=C_2'$	$T_g-T_0=C_2'$
	$T_g$ (K)	$T_g/T_0$	$T_0$ (K)	$T_g/T_0$	$T_0$ (K)
PIB	202	1.53	132	1.43	141.4
PS	373	1.20	311	1.18	316.4
PVAC	305	1.25	244	1.22	249.4
PMMAC	378	1.14	332	1.13	333.4
PVC	347	1.20	289	1.18	294.4
Polivinil cloracetato	296	1.23	241	1.21	244.4
PAM	276	1.27	217	1.24	222.4
PVR	238	1.27	187	1.31	181.4
75/25 Butadine styrene c.	211	1.31	161	1.27	166.4
Hevea goma sinvulcanizar	200	1.40	143	1.34	149.4
Glucosa	305	1.26	242	1.23	247.4
Propilenglicol	160	1.43	112	1.36	117.4
Glicerol	187	1.45	129	1.37	136.4
Cellulosa t. d. p. 21%	188	1.34	140	1.29	145.4
Cellulosa t. d. p. 45%	193	1.28	151	1.25	154.4

Tabla 5. En la segunda y tercer columna se pueden observar los datos obtenidos en el trabajo de Adam y Gibbs, mientras que en la cuarta y la quinta columna se pueden ver los datos obtenidos en este trabajo. Los valores de las columnas con \* fueron tomados de la ref. (21).

Si se compara el valor de  $a_1'$  de la ec. (38) con el de  $C_1'$  ( $C_1' = 8.86$ ), y si se toma la temperatura de referencia como  $T_g$ , se obtiene una expresión para calcular el valor de las constantes de la ecuación (38),

$$\frac{\Delta\mu S_c^*}{k_B} = 2.303 C_1' T_g S_c(T_g) \quad (42)$$

Los valores de esta constante se pueden ver en la tabla 6.

Si se define  $f(T) = S_c(T)/S_c^*$ , la ec.(34) se puede escribir como,

$$-\log a_T = 2.303^{-1} \frac{\Delta\mu}{k_B} \left[ \frac{1}{T_s f(T_s)} - \frac{1}{T f(T)} \right] \quad (43)$$

Esta última ecuación se puede llevar a la forma propuesta por WLF, donde

$$a_2(T) = \frac{T_s f(T_s)}{\left(f(T_s) + 1\right) + \left(f(T) - f(T_s) - \frac{T - T_s}{T}\right) \left(\frac{T}{T - T_s}\right)}. \quad (44)$$

Si en la ec. (44)  $a_2(T)$  se aproxima por  $a_2(T_s)$

$$f(T) - f(T_s) - \frac{T - T_s}{T} = 0. \quad (45)$$

Si esta última expresión se evalúa en  $T_0$ , y  $T_g$  se toma como la temperatura de referencia, se obtiene que:

$$\frac{S_c(T_s)}{S_c^*} = \frac{T_g - T_0}{T_0}. \quad (46)$$

Si se introduce  $T_g - T_0 = C_2'$  en la ec. (46), se obtiene una relación para  $S_c^*$  que tiene la siguiente forma

$$S_c^* = \frac{T_0}{C_2'} S_c(T_g). \quad (47)$$

El valor de  $S_c^*$  siempre se aproxima por  $k_B \ln 2 = 5.75 \text{ J/Kmol}$ . Por otra parte la ec. (47) nos da una expresión para este valor obtenida de un modelo teórico. En la ecuación (47) no existe ningún parámetro ajustable. Esta sólo depende de  $T_0$ , la cual se puede calcular de la ec. (40a), de la constante  $C_2'$  y de la entropía. La entropía configuracional se puede calcular de la relación obtenida por García-Colín. et. al., ec. (26).

Si se introduce la ec. (37) en la ec.(32) se puede obtener una expresión para calcular los valores de  $\Delta\mu$ , la cual tiene la siguiente forma:

$$\Delta\mu = 2.303 C_1' C_2' k_B \frac{T_g}{T_0}. \quad (48)$$

Esta es al primera expresión para  $\Delta\mu$  que se obtiene de un modelo teórico. Los valores para diferentes materiales de  $S_c^*$  y  $\Delta\mu$ , se pueden ver en la primera y cuarta columna dela tabla 6.

Material	Calculado de la ec. (29)	Adam-Gibbs	Calculado de la ec. (25)	Calculado de la ec. (29) y (25)
	$S_c^*$ (J/ Kmol)	$\Delta\mu S_c^*/k_B$ (kcal/mol)	$\Delta\mu S_c^*/k_B$ (kcal/mol)	$\Delta\mu$ (kcal/mol)
PIB	2.93	2.69	2.15	2.05
PS	2.56	3.02	1.64	1.79
PVAC	3.73	5.95	2.52	1.89
PMMAC	3.01	2.74	2.27	2.11
PVC	2.55	2.05	1.74	1.91
Glicerol	3.48	10.5	2.85	2.29

Tabla 6. En la primer columna se pueden ver los valores obtenidos para  $S_c^*$  a partir de la ec. (29). En la segunda columna se muestran los datos obtenidos por Adam y Gibbs<sup>21</sup> para  $\Delta\mu S_c^*/k_B$ , en la tercera columna se muestran los valores para esta misma constante obtenidos en este trabajo a partir de la ec. (25). En la cuarta columna se muestran los valores de  $\Delta\mu$  obtenidos de substituir la ec. (29) en la ec. (25).

Si la ecuación de WLF se quiere escribir en la forma de la ecuación de VFT, se tienen que relacionar estas dos ecuaciones por medio de la ecuación (32a) De modo que podemos escribir la ec. de VFT como:.

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left\{\frac{B}{T - T_0}\right\}, \quad (5)$$

donde de la ec. (32a) podemos escribir

$$B \equiv 2.303 C_1 (T_s - T_0), \quad (49)$$

obteniéndose una relación sin parámetros ajustables del tipo VFT.

Si la ec. de VFT, tomando  $B$  de la ec. (49), se compara con la ley de escalamiento

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)^\alpha \quad (7)$$

se obtiene para  $\alpha$  que

$$\alpha = \frac{B}{(T - T_0) \ln \left( \frac{T - T_0}{T_0} \right)} \quad (50)$$

La tabla 7 muestra los valores de  $B$  y de  $\alpha(T_g)$  para algunos materiales, obtenidos de las ecuaciones (49) y (50).

Material	B (K)	$\alpha$
PIB	2073.11	16.29
PS	2073.11	9.43
PVAC	2073.11	11.25
PMMAC	2440.39	17.06
PVC	2073.11	11.04
Acetato cloruro de polivinilo	2073.11	12.71
PAM	2073.11	12.84
PVR	2073.11	13.93
75/25 Butadin estileno c.	2073.11	19.81
Hule Hevea sinvulcanizar	2073.11	19.00
Glucosa	2113.91	11.18
Propylene glycol	2032.30	26.93
Glycerol	2073.11	20.74
Cellulose t.d.p. 21%	2073.11	23.02
Cellulose t. d. p. 45%	2073.11	24.02

Tabla 7. En esta tabla se muestran los valores de  $B$  y los valores de  $\alpha$  se tomaron en  $T_g$ , ya que esta curva experimentalmente se obtiene cerca de  $T_g$ .

Birge<sup>5</sup> obtiene experimentalmente, para el glicerol y para el propilenglicol, los valores de  $B$ ,  $\alpha$ , y  $T_0$ . Utilizando la espectroscopía de calor específico para el propilenglicol se obtiene que  $B=2020\pm 130$  °K, en este trabajo se obtiene un valor de 2032.30 °K que evidentemente concuerda satisfactoriamante con el de el experimento. Por medio de esta misma espectroscopía para el propilenglicol se encuentra que  $T_0=114\pm 7$  °K, mientras que en este trabajo se encuentra un valor para  $T_0$  de 117.4 °K. Utilizando la espectroscopía de relajación dieléctrica para el glicerol Birge encuentra que  $T_0=137\pm 10$  °K, y el valor calculado por medio de la ec. (40a) nos da un valor de 136.4 °K.

De la teoría hidrodinámica no lineal se ha podido predecir la ley de escalamiento<sup>15</sup> ec. (7). De esta última teoría se ha podido predecir un valor para  $\alpha$  del orden de 2, mientras que Birge del experimento predice un valor aproximado de 15. En este trabajo se obtiene valores alrededor de 15, de hecho el promedio es de 16.62.

La ecuación de WLF se puede aproximar a una recta cuando ésta se escribe de forma tal que tenga una dependencia en  $1/T^2$ . Para poder lograr esto, se introduce en la ecuación de WLF la dependencia encontrada en este trabajo entre  $T_g$  y  $T_0$  ( ec. (40a) ), y de este modo podemos escribir la ec. de WLF como:

$$\log a_T = \frac{C_1' (T_g - T)(T + T_0)}{1 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^2} \frac{1}{T^2}. \quad (51)$$

Esta última ecuación se puede aproximar a una recta por medio de mínimos cuadrados tomando la siguiente forma,

$$LSF = m \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 + b(T_s). \quad (52)$$

Los valores obtenidos para  $m$  por mínimos cuadrados se pueden comparar con los resultados obtenidos por Bässler<sup>18</sup>, los cuales se denotaran por  $C$ . La concordancia puede juzgarse por si misma, ya que el error es del 1%.

Material	$m^{1/2}$	$C$
PIB	5.66	5.65
PS	4.61	4.58
PVAC	4.92	4.91
PMMAC	6.29	6.26
PVC	5.78	5.77

Tabla 8. En la primer columna se encuentran los valores para la raíz de  $m$  calculados por mínimos cuadrados, en la segunda columna se tienen los valores obtenidos experimentalmente.

Es importante destacar que en este capítulo se han encontrado cuatro de las formas que con mayor regularidad se utilizan para reproducir los datos experimentalmente, la ecuación de Williams-Landel-Ferry, la ec. de Vogel-Fulcher-Tammann, la ley de escalamiento, y la forma propuesta por Bässler. También es importante destacar que todas ellas se escriben sin ningún parámetro ajustable.

## **CAPITULO V**

## **CONCLUSIONES**

En este trabajo hemos obtenido una generalización de la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF) a partir del modelo de Gibbs Di Marzio sin ningún parámetro ajustable. El conocer la forma explícita de la entropía configuracional nos permite escribir la ecuación de WLF en forma general a partir de el factor logarítmico de corrimiento encontrado por Gibbs y Di Marzio. Es importante destacar que a diferencia de la relación encontrada por Gibbs y Adam para la ecuación de WLF, en este trabajo se obtiene una relación que tomara su forma según la relación para la entropía que en ella se introduzca. La forma explícita para la entropía configuracional utilizada en este trabajo es la que obtuvieron Gracia-Colín et. al. a partir del calor específico calculado por Di Marzio y Dowell. El conocer la forma generalizada de la ec. de WLF también nos permite encontrar una relación entre la temperatura de vitificación ( $T_g$ ) y la temperatura isoentrópica ( $T_0$ ), siendo  $T_0$  la temperatura a la cual la entropía configuracional se anula. La relación entre  $T_0$  y  $T_g$  es la que se obtiene cuando los datos experimentales se quieren ajustar a una ec. del tipo WLF, cuando en ésta aparece explícitamente la temperatura para la cual el  $\log a_T$  es infinito. Además esta relación se encuentra sin hacer ninguna aproximación, para encontrarla sólo se supone la existencia de  $T_0$ . De hecho esta relación muestra explícitamente que  $T_0$  no depende del valor de  $T_g$ , ya que en esta relación,  $T_g$  es tan sólo una temperatura de referencia, y por lo tanto no depende del proceso que se siga para sobreenfriar el líquido el valor de  $T_0$ . El conocer explícitamente la entropía configuracional también nos permite establecer que, por vez primera, de un modelo teórico se encuentren expresiones para calcular la entropía canfiguracional crítica ( $S_c^*$ ) y la energía potencial que destruye el arreglo cooperativo por monómero ( $\Delta\mu$ ) (tabla (6)). Adam y Gibbs en su trabajo de 1965 encuentran una relación para calcular el valor de  $S_c^* \Delta\mu$ . Para poder calcular  $\Delta\mu$  de ésta relación se aproxima el valor de  $S_c$  por  $k_B \ln 2$ . En este trabajo, a diferencia de el de Gibbs y Adam, la relación que se encuentra para  $S_c^*$  depende de dos constantes y de la entropía configuracional calculada a la temperatura de vitificación. La relación que se encuentra para  $\Delta\mu$ , depende de constantes características del material. Finalmente introducir la relación entre  $T_g$  y  $T_0$  encontrada en este trabajo, en la ec. de WLF, nos permite encontrar algunas de las diferentes formas propuestas experimentalmente para describir la relajación de los sistemas vítreos a pequeñas perturbaciones externas, todas ellas sin parámetros ajustables. La primera relación que se obtiene es la forma propuesta por Vogel-Fulcher-Tammann (VFT). De hecho se pudo calcular la constante  $B$  del modelo teórico (ec. (49)), tomando ésta valores cercanos a los obtenido experimentalmente. Al comparar la ec. de VFT con la ley de escalamiento se obtuvo también una relación que nos permite calcular el exponente  $\alpha$  (ec. (50)). Los valores que se obtuvieron para  $\alpha$  son del mismo orden que los obtenidos experimentalmente (tabla (7)). Estos valores son calculados por primera vez de un modelo teórico, dando cantidades cercanas a las obtenidas del experimento. Finalmente, se ajustó por medio de mínimos cuadrados la ec. de VFT a una recta con dependencia del inverso del cuadrado en la temperatura (ec. 52)). Los valores obtenidos para la pendiente de esta recta también concuerdan satisfactoriamente con los obtenidos experimentalmente. El hecho de poder obtener a partir de la ec. de WLF todas las otras formas utilizadas para describir la relajación de los líquidos sobreenfriados, nos hace pensar que finalmente todas las formas empleadas describen los mismos procesos de relajación, que son los predominantes en el proceso de transición vítrea.

Las principales contribuciones de este trabajo se pueden clasificar en dos grupos. En el primero se encuentra la generalización de la ecuación de Williams-Landel-Ferry sin parámetros ajustables. Con esta generalización podemos encontrar una relación entre la temperatura de vitrificación y la temperatura isoentrópica, la cual nos permite calcular la temperatura isoentrópica una vez conocida la temperatura de vitrificación. La generalización de la ec. de WLF y el conocer el valor de la temperatura isoentrópica nos permite escribir una relación para la entropía configuracional mínima y otra para la energía potencial que destruye el arreglo cooperativo por monómero. En el segundo se encuentran las relaciones obtenidas para el tiempo de relajación, sin ningún parámetro ajustable, a partir de la generalización de la ecuación de WLF. Estas relaciones son la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamann, la ley de escalamiento y la relación de Bässler.

## **APÉNDICE A\***

Si suponemos que en un sistema dado,  $j(t)$  es la excitación al tiempo  $t$  que se produce si a  $t=0$  se aplica una perturbación  $\Delta P$  al sistema. Entonces podemos escribir:

$$j(t) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{para } t < 0 \\ \{x(\infty) + (x(0) - x(\infty))[1 - \phi(t)]\} \Delta P & \text{para } t > 0 \end{array} \right\}$$

donde  $x(\infty)$  incluye todos los grados de libertad que alcanzan el equilibrio rápidamente y  $x(0)$  es el valor de  $x$  en el equilibrio. La función  $\phi(t)$  es la función de relajación que describe la dependencia con el tiempo de los grados de libertad lentos solamente. Esta función en particular cumple que  $\phi(t=0)=1$  y  $\phi(t \rightarrow \infty)=0$ .

Si  $\Delta P$  es una función arbitraria de  $t$ , y si se utiliza el principio de superposición lineal suponiendo que  $P(t)$  no difiere mucho de un valor prescrito entonces

$$j(t) = \int_{-\infty}^t \left\{ x(\infty) + (x(0) - x(\infty))[1 - \phi(t - t')] \frac{dP}{dt'} \right\} dt'$$

Integrando por partes y tomando la transformada de Fourier del resultado, obtenemos que

$$j(\omega) = x(\omega) P(\omega)$$

donde

$$x(\omega) = x(\infty) - (x(0) - x(\infty)) \int_0^{\infty} \dot{\phi}(t) e^{-i\omega t} dt$$

que es la ecuación (1).

\* Tomado de la ref. 1.

## **APENDICE B**

En este apéndice se muestran los cálculos hechos por Debye<sup>28</sup> para calcular el tiempo en que un líquido polar relaja a su estado original si previamente es perturbado por un campo externo. De estos cálculos Debye encuentra que la relajación del sistema es del tipo exponencial.

Para poder efectuar estos cálculos se tiene que hacer una generalización de la función de distribución de Maxwell-Boltzmann. Considerese el caso general en el cual se tiene un campo externo variable en el tiempo pero con dirección constante. Si se supone una superficie esférica dentro del líquido de modo tal que el centro de esta esfera sea el origen de un sistema de coordenadas polares, entonces la función de distribución para los momentos eléctricos dependerá del ángulo polar  $\theta$  y del tiempo  $t$ . El número de moléculas que a un tiempo dado tienen sus momentos en la dirección del ángulo sólido  $d\Omega$  se denotan por  $f d\Omega$ . Ahora supongamos que  $f d\Omega$  es el número de moléculas cuyos momentos están en el ángulo  $d\Omega$  al comienzo del intervalo  $dt$  de observación, y  $t=0$  denota el comienzo del intervalo. También es importante hacer notar que la torca de cada molécula en la dirección del campo está dada por

$$M = -\mu F \text{sen}\theta , \quad (\text{B1})$$

donde  $F$  es la intensidad del campo externo y  $\mu$  el momento eléctrico.

Bajo la influencia de una torca constante, las moléculas pueden rotar con una velocidad angular proporcional a la torca, lo cual se expresa como:

$$M = \xi \frac{d\theta}{dt} , \quad (\text{B2})$$

donde  $\xi$  es una constante debida a la fricción interna.

Con estas consideraciones previas se puede escribir una generalización de la ecuación de Boltzmann, en donde finalmente, la evolución temporal de  $f$  se puede escribir como<sup>28</sup>:

$$\xi \frac{df}{dt} = \frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \text{sen}\theta \left( kT \frac{\partial f}{\partial \theta} - \mu f \right) \right] . \quad (\text{B3})$$

Para resolver esta ecuación se toman las siguientes condiciones:

$$F = F_0 \quad \text{para} \quad t < 0$$

y

$$F=0 \quad \text{para} \quad t>0.$$

Mientras que sólo se requiera la solución para  $t>0$ , la torca se puede tomar igual a cero, con lo que la ecuación (B3) toma la siguiente forma:

$$\xi \frac{df}{dt} = \frac{kT}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \text{sen}\theta \frac{df}{d\theta} \right). \quad (\text{B4})$$

Como solución de (B4) se puede proponer

$$f = A \left[ 1 + \frac{\mu F_0}{kT} \varphi(t) \cos \theta \right], \quad (\text{B5})$$

donde  $\varphi$  está por determinarse. Substituyendo (B5) en (B4) se obtiene la siguiente condición

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} = -\frac{2kT}{\xi} \varphi(t). \quad (\text{B6})$$

En esta última ecuación  $\varphi$  está dada por

$$\varphi(t) = \exp\left(-\frac{2kT}{\xi} t\right), \quad (\text{B7})$$

y, por lo tanto, la ec. (B5) se puede escribir como:

$$f = A \left[ 1 + \frac{\mu F_0}{kT} e^{-2kT/\xi t} \cos \theta \right], \quad (\text{B8})$$

la cual satisface las condiciones del problema. Para  $t=0$  ésta se reduce a la función de Maxwell-Boltzmann; y para  $t=\infty$  esta se reduce a una constante, lo cual nos dice que no existe una dirección preferencial para la dirección de los momentos.

Si se define el tiempo de relajación  $\tau$  como:

$$\tau = \frac{\zeta}{2kT} , \quad (\text{B9})$$

entonces podemos escribir la función de distribución como

$$f = A \left[ 1 + \frac{\mu F_0}{kT} e^{-(t/\tau)} \cos \theta \right] . \quad (\text{B10})$$

Por último, como el momento promedio para una dirección esta dado por

$$\bar{m} = \frac{\int f d\Omega \mu \cos \theta}{\int f d\Omega} , \quad (\text{B11})$$

al substituir (B10) en (B11) se obtiene

$$\bar{m} = \frac{\mu^2}{3kT} F_0 e^{-(t/\tau)} \quad (\text{B12})$$

ó

$$\bar{m} \propto e^{-(t/\tau)} . \quad (\text{B13})$$

Que es la relajación tipo Debye, donde el tiempo de relajación  $\tau$  depende del coeficiente de fricción  $\zeta$  y de  $T$ , ecuación (B9).

## **BIBLIOGRAFIA**

- 
- <sup>1</sup> L. García-Colín S. *La transición vítrea*. Memorias del Colegio Nacional 1979.
  - <sup>2</sup> L. García-Colín S. y Rodríguez R. *Líquidos exóticos* (ed. Fondo de cultura económica 1991).
  - <sup>3</sup> E. di Marzio. *The nature of the glass transition in relaxation in complex system* de. Por K. L. Ngai y G. B. Wright (Natural Tech. Inf. Service, US Dept. Of Commerce Springfield Va., 1983).
  - <sup>4</sup> Y. H. Yeong, S. R. Nagel y S. Bhattacharya, *Phys. Rev.* **34A**, 602 (1986).
  - <sup>5</sup> N. O. Birge, *Phys Rev.* **B34**, 1631 (1986).
  - <sup>6</sup> G. Williams y D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
  - <sup>7</sup> D. W. Davidson y R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **19**, 1484 (1951).
  - <sup>8</sup> R. Kohlrausch, *Ann. Phys.* (Leipzig) **12**, 393 (1847).
  - <sup>9</sup> S. R. de Groot y P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics*. ( Dover Publications, N. Y. 1984 ) Cap. 13.
  - <sup>10</sup> C. A. Angell, A. Dworkin, P. Figuiere, A. Fuchs, H. Szwarc, *J. Chem. Phys.* **82**, 773 (1985).
  - <sup>11</sup> H. Vogel, *Z. Phys* **22**, 645 (1921).
  - <sup>12</sup> G. Tammann and G. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chemie.* **156**, 245 (1926).
  - <sup>13</sup> G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **8**, 339 (1925).
  - <sup>14</sup> C. A. Angel y D. L. Smith, *J. Phys. Chem.* **86**, 3845 (1982).
  - <sup>15</sup> S. P. Das, G. F. Mazenko, S. Ramaswamy, and J. J. Toner. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 118 (1985).
  - <sup>16</sup> G. H. Fredrickson and H. C. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1244 (1984).
  - <sup>17</sup> M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **31**, 1164 (1959). D Turnbull and M. H. Cohen, *ibid.* **34**, 120 (1961); **52**, 3038 (1970). M. H. Cohen and G. S. Grest, *Phys. Rev. B.* **20**, 1077 (1979).
  - <sup>18</sup> L. García-Colín, L. F. del Castillo, P. Goldstein, *Phys. Rev. B.* **40**, 7040 (1989).
  - <sup>19</sup> M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 370 (1955).
  - <sup>20</sup> H. Bässler, *Phys Rev. Lett.* **58**, 767 (1987)
  - <sup>21</sup> G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **13**, 139 (1965).
  - <sup>22</sup> J. H. Gibbs and E. Di Marzio, *J. Chem. Phys.* **23**, 373 (1958).
  - <sup>23</sup> E. A. Di Marzio, and F. Dowell, *J. Appl. Phys.* **50**, 6061 (1979)
  - <sup>24</sup> P. Goldstein, L. F. del Castillo, and L. García-Colín, *Macromolecules.* **26**, 655 (1993).
  - <sup>25</sup> J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*. (John Wiley & Sons, Third edition 1980) Cap 11.
  - <sup>26</sup> A.A. Miller, *J. Polym. Sci.*, A2, **6**, 249 (1968). Y A. A. Miller, *Macromolecules*, **11**, 859 (1978).
  - <sup>27</sup> U Mohanty, *J Chem. Phys.* **93**, 8399 (1990).
  - <sup>28</sup> P. Debye, *Polar molecules* ( Dover Publications, N. Y. 1954 ).