

TRANSICIÓN VÍTREA DE MEZCLAS GLICEROL-AGUA Y TETRAETILENGLICOL-AGUA CONFINADAS EN SILICA MESOPOROSA

Ivette Angarita¹, M. Florencia Mazzobze², Horacio R. Corti^{1,3} y M. Paula Longinotti¹

¹Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE)/Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

²Departamento de Industrias. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

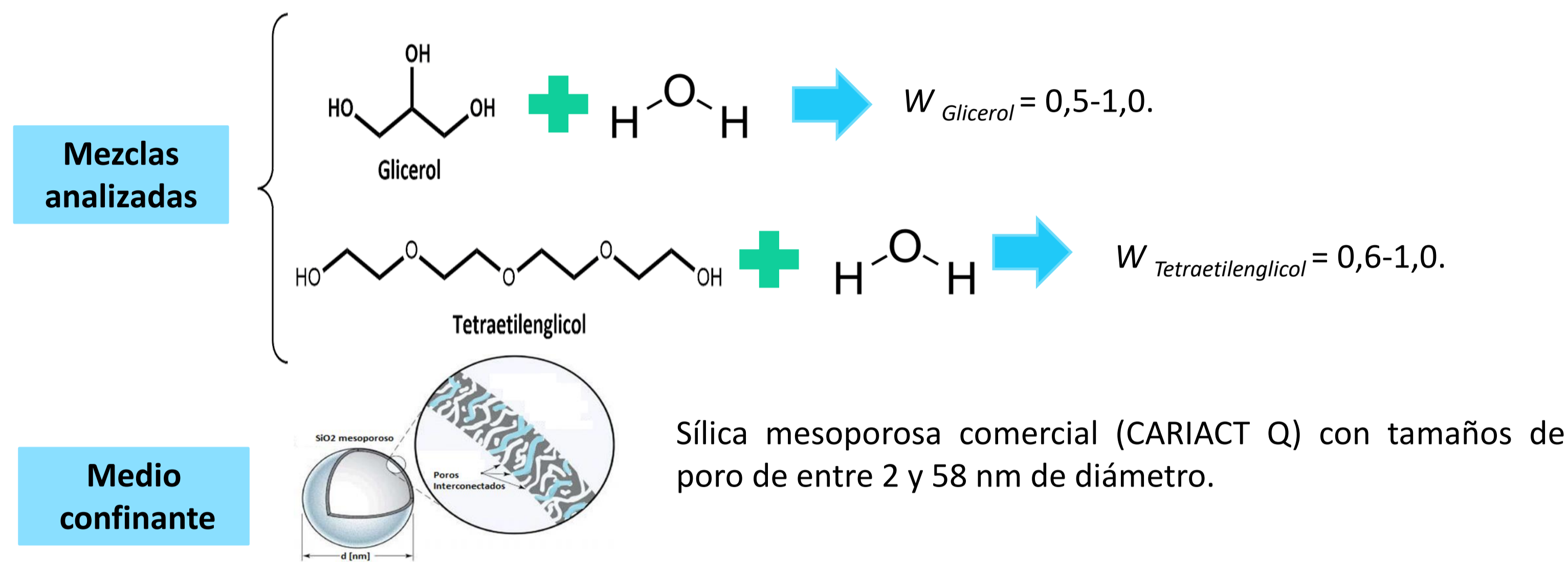
³Departamento de Física de la Materia Condensada. Centro Atómico Constituyentes. Comisión Nacional de Energía Atómica

angarita@qi.fcen.uba.ar

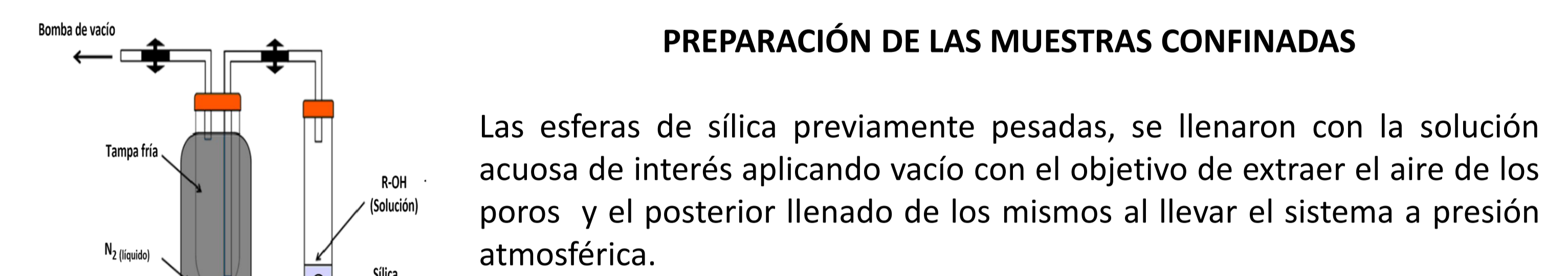
INTRODUCCIÓN

Debido a la gran cantidad de sistemas que involucran el uso de líquidos sobreenfriados y vidrios confinados en la escala nanométrica, existe un interés científico creciente en el estudio del efecto del confinamiento en la temperatura de transición vítrea (T_g). A pesar de ello, en la literatura no hay acuerdo en cual es el efecto que produce el confinamiento en el valor de T_g . Algunos estudios en sistemas puros muestran que T_g disminuye por efecto del confinamiento [1-3], mientras que en otros casos se ha observado el comportamiento contrario [4,5]. En el caso de mezclas, el análisis del efecto del confinamiento en la T_g es aún más complejo, pues además de los cambios producidos como resultado de las restricciones geométricas puede haber microsegregación de fases dada por diferencias entre las interacciones líquido-pared para ambos componentes [5,7]. El propósito de este trabajo es estudiar la T_g de soluciones acuosas de glicerol y tetraetilenglicol en bulk y confinadas en sílica mesoporosa con tamaños de poro entre 2 y 58 nm de diámetro. Las mezclas estudiadas son gran importancia como agentes crioprotectores debido a su capacidad de formar vidrios. Por ello, analizar el cambio producido en la T_g al confinar estas mezclas resulta de sumo interés práctico.

SISTEMAS DE ESTUDIO



METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



MEDICIONES DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)



La temperatura de transición vítrea se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando un calorímetro Mettler Toledo con el siguiente protocolo:

1. La muestra se enfrió hasta 143 K dentro del equipo a una velocidad de 3-4 K/min.
2. Se realizó un barrido de temperatura desde 143 K hasta 303 K a 10 K/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Medidas de DSC

a) Soluciones acuosas de glicerol

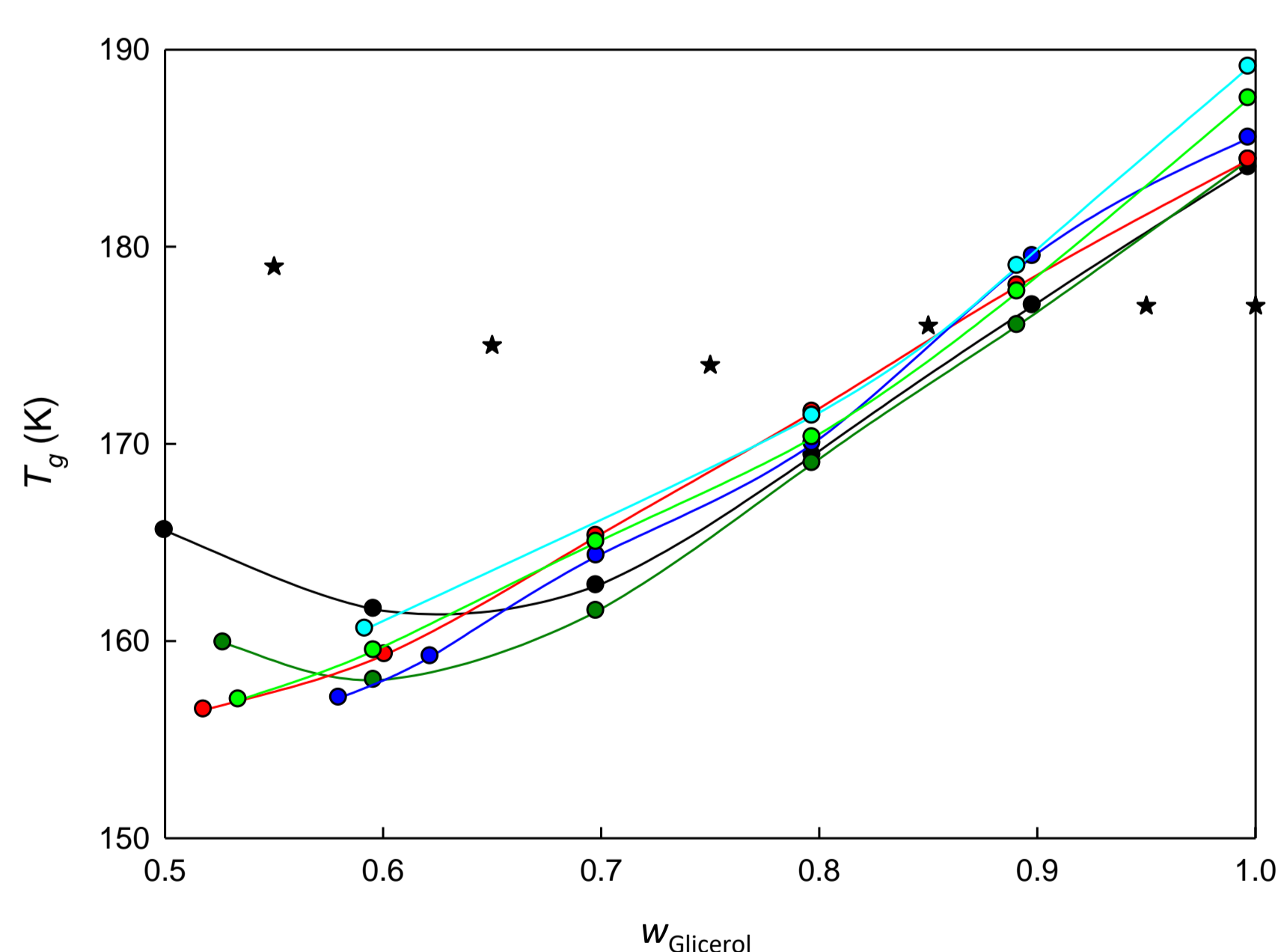


Figura 1. T_g de soluciones acuosas de glicerol en función de la composición para muestras confinadas y en bulk. Los colores corresponden a las muestras: ● Q3, ● Q6, ● Q10, ● Q15, ● Q30 y ● bulk. Los datos reportados por Elamin et al. [6] (★) en matrices de sílica MCM-41 de 2 nm de diámetro de poro se incluyen para comparación.

Los resultados indican que para el glicerol puro, la T_g disminuye con el confinamiento. Por otro lado, en las mezclas el comportamiento depende de la composición. Para mezclas por encima del eutéctico ($w_{\text{Glicerol}} \geq 0.7$), la T_g disminuye al confinarse la solución en los poros. Por el contrario, por debajo del punto eutéctico ($w_{\text{Glicerol}} \approx 0.6-0.5$), aparecen dos valores de T_g en los poros más pequeños que producen que la T_g aumente al disminuir el tamaño del poro.

La aparición de dos transiciones vítreas en las mezclas diluidas confinadas en los tamaños de poro de 2 y 8 nm de diámetro parece estar relacionada con la existencia de las dos fases líquidas. Esto ha sido observado por Murata y Tanaka [8] en bulk en muestras sometidas a añejamiento. En este trabajo creemos que al disminuir el tamaño de poro, la inhibición de la formación de hielo nos permite observar las dos fases líquidas, las cuales no pueden distinguirse cuando cristaliza el agua en poros más grandes y en bulk sin añejamiento.

Para analizar la dependencia del valor de T_g de las mezclas con el confinamiento y la composición se ajustó, para cada tamaño de poro, la dependencia de T_g con la composición con el modelo de Gordon-Taylor (Ec.1) usando como parámetro fijo la T_g del glicerol con un valor igual al determinado experimentalmente.

Referencias

- [1] P. Pissis, D. Daoukaki-Diamanti, L. Apekis, C. Christoulides. J. Phys. Condens. Matter 6, L325(1994)
- [2] Schuller, R. Richert, E.W Fischer. Phys. Rev. B 52, 15232 (1995)
- [3] M. Arndt, R. Stannarius, H. Goothues, E. Hempel, F. Kemer. Phys. Rev. Lett. 79, 2077 (1997)
- [4] C.L Jackson, G.B McKenna. J. Chem Phys. 93, 9002 (1990)

- [5] Y.B Mel'nichenko, J. Shüller, R. Ricjert, B. Ewen, C.K Loong. J. Chem. Phys. 103 (1995), 2016-2014
- [6] K. Elamin, H. Jansson, S. Kittaka, J.Swensson. Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013), 1843718444
- [7] S. Kittaka, M. Kurinish, S. Ishimaru, O. Umahara. J. Chem. Phys. 126 (2007), 091103
- [8] K. Murata, H. Tanaka. Nature Materials 11 (2012), 436-443

$$T_g = \frac{w_{\text{Glicerol}} T_{gG} + K_{GT} T_{gA}}{w_{\text{Glicerol}} + K_{GT} w_{\text{Agua}}} \quad \text{Ec (1)}$$

T_g = Temperatura de transición vítrea de la mezcla
 w_{Glicerol} = fracción en peso de glicerol
 w_{Agua} = fracción en peso de agua
 K_{GT} = constante de Gordon – Taylor
 T_{gG} = Temperatura de transición vítrea del glicerol
 T_{gA} = Temperatura de transición vítrea del agua

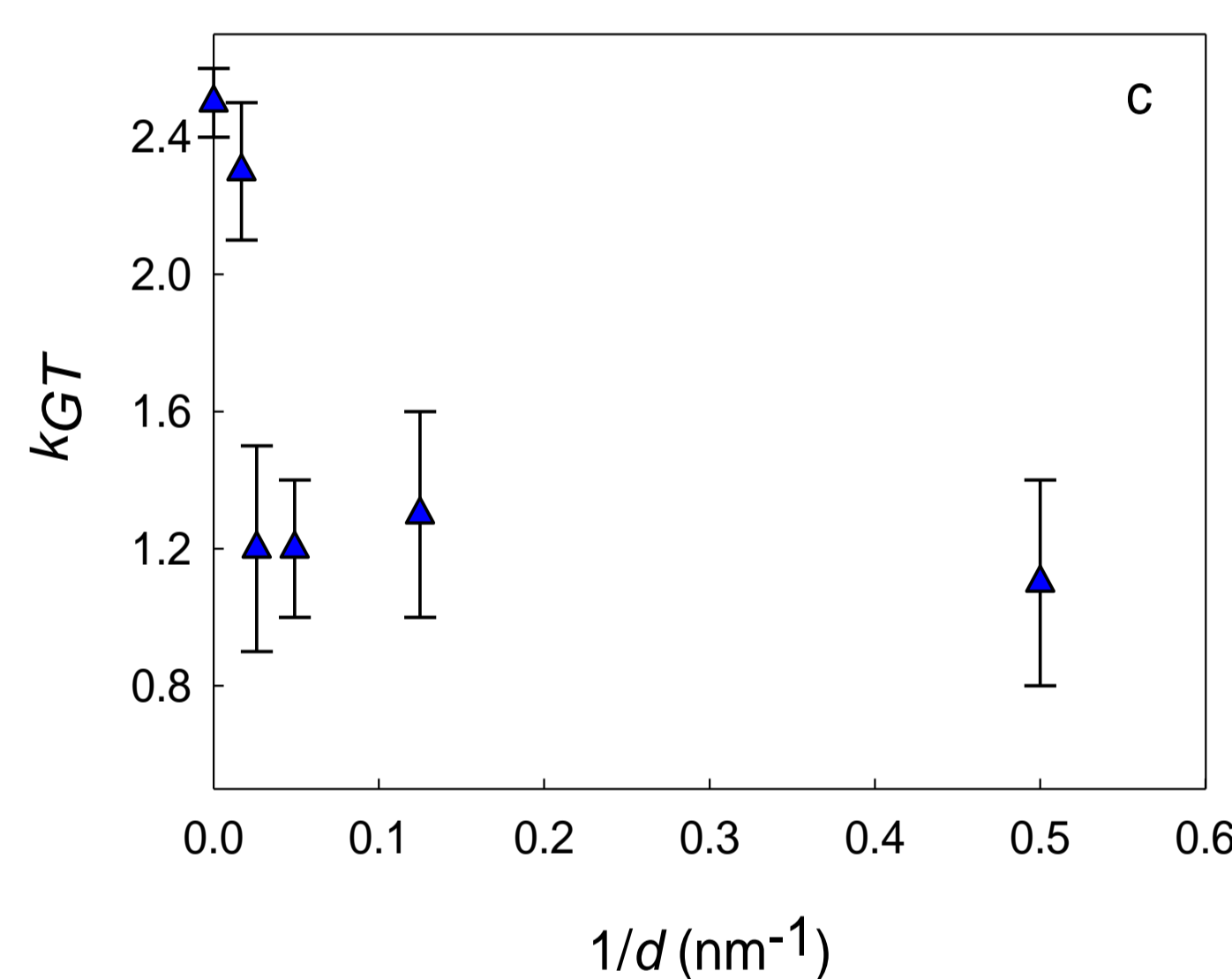
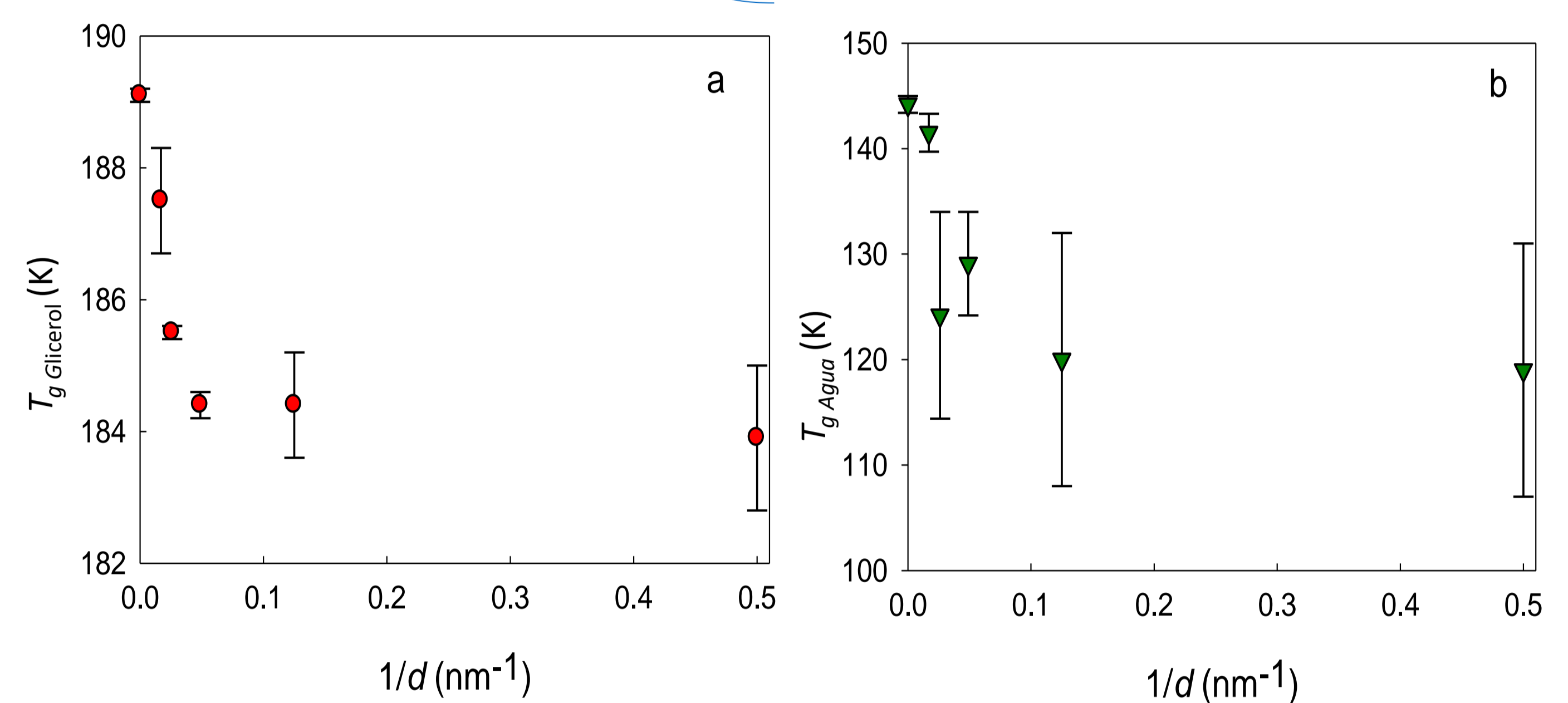


Figura 2. T_g experimental para: (a) glicerol puro, (b) agua pura y (c) K_{GT} obtenidas del ajuste de GT

La T_g del glicerol puro y del agua pura presentan una disminución al reducir el tamaño de poro. En los poros grandes, el comportamiento puede estar dado por el hecho de que el tamaño de confinamiento se hace comparable o menor que el correspondiente a los rearrreglos cooperativos. Al disminuir el tamaño de poro empieza a prevalecer cada vez más el efecto de las interacciones entre el líquido confinado y la superficie del poro, contrarrestando lo observado a mayores tamaños de poro y observándose consecuentemente un valor de T_g constante para poros entre 2 y 8 nm de diámetro. Por otro lado, la tendencia de K_{GT} al disminuir el tamaño de poro puede deberse a un aumento de la densidad del agua o a un descenso de la densidad del glicerol en el medio confinado.

b) Soluciones acuosas de tetraetilenglicol

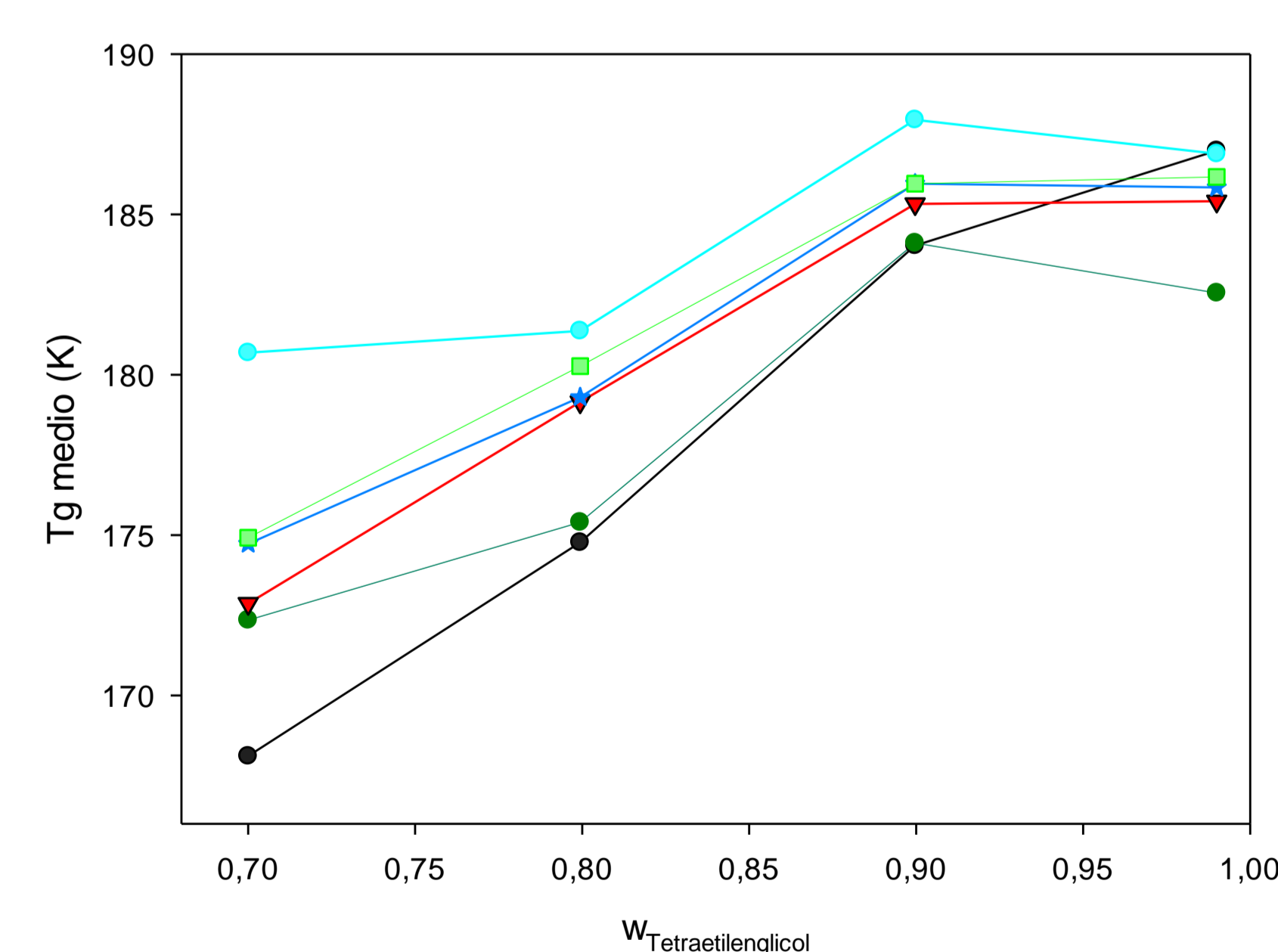


Figura 3. T_g medida en función de la composición para de las muestras confinadas y en bulk para soluciones acuosas de tetraetilenglicol. Los colores corresponden a las muestras: ● Q3, ● Q6, ● Q10, ● Q15, ● Q30 y ● bulk.

En bulk puede observarse que la T_g presenta un comportamiento no monótono con la composición. La adición de agua al tetraetilenglicol puro promueve la formación de entidades estructurales más grandes que relajan más lentamente y por lo tanto puede observarse un aumento de la T_g . Este mismo efecto se observa cuando se confinan las mezclas en poros de entre 8 y 58 nm de diámetro. Por el contrario, al confinar las mezclas en poros de 2 nm de diámetro, la formación de entidades estructurales con movimientos cooperativos más lentos puede verse impedida, desapareciendo el valor máximo de T_g .

CONCLUSIONES

Para las soluciones acuosas de glicerol, el cambio en la T_g en función del tamaño de poro depende de la composición. Un análisis de los resultados usando el modelo de Gordon-Taylor indica que la T_g de los componentes puros disminuye al confinar el sistema. Al disminuir el tamaño del poro, el efecto de las interacciones entre el líquido confinado y la superficie del poro prevalece por sobre el efecto de los movimientos cooperativos, dando lugar a valores de T_g constantes para los poros de 2 y 8 nm de diámetro. El estudio de la T_g de las mezclas acuosas de glicerol por debajo de la composición eutéctica en poros de entre 2 y 8 nm de diámetro, permite la observación de las dos transiciones vítreas relacionadas con las dos fases líquidas del agua (HDL y LDL).

Por otro lado, para el segundo sistema estudiado se observa un máximo en el valor de T_g para $w_{\text{Tetraetilenglicol}} \sim 0,9$, tanto en bulk como en poros de diámetro > 8 nm. Este máximo desaparece en poros de menor tamaño, mostrando que el confinamiento tiene un efecto importante en los movimientos cooperativos de las moléculas.