

# Energía y heterogeneidad energética de la superficie del vidrio

J. RUBIO, F. RUBIO, J.L. OTEO

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C., 28500 Arganda del Rey (Madrid)

En esta comunicación se hace un resumen de las investigaciones científicas llevadas a cabo para determinar de una forma cuantitativa la energía de las superficies vítreas. Además se muestra como se distribuye dicha energía en la superficie o lo que es lo mismo cual es su distribución energética o heterogeneidad superficial.

Por lo que respecta a la energía de las superficies vítreas, aquella suele dividirse en no específica y específica, dependiendo del tipo de interacciones existentes con la superficie. Ambas interacciones se pueden determinar cuantitativamente mediante cromatografía de gases. Además mediante esta técnica experimental puede determinarse la acidez y basicidad superficial.

A partir de la adsorción de vapores orgánicos hasta un recubrimiento en el que se llega a alcanzar la monocapa puede determinarse la función de distribución de energías superficiales, la cual indica la distribución de los centros activos existentes en la superficie.

En esta comunicación se muestra como para materiales compuestos de matriz orgánica reforzados con fibras de vidrio, al aumentar la energía de las superficies de las fibras aumenta la resistencia mecánica del material compuesto. También se da una primera correlación entre la distribución de energías de la superficie y la energía global de la misma.

*Palabras clave: Vidrio, superficie, energía, heterogeneidad*

## Energy and energetic heterogeneity of glass surface

In this work we show the scientific researchers mainly used for a quantitative determination of the energy of glass surfaces. It is also shown the distribution of this energy on the glass surface i.e. energetic surface heterogeneity.

Depending on the kind of interactions the energy of glass surfaces can be divided into non-specific and specific energy. Both interactions can quantitatively obtained by gas chromatography at infinite dilution. This technique allows also to determine the acidity and basicity of the glass surface.

When gas chromatography is used at finite dilution (mono and multilayer) the surface energy distribution can be obtained, where the distribution of active sites is presented.

In this work we also show the application of the knowledge of the glass surface energy to the influence on the mechanical properties of glass fibre reinforce composites. Finally a correlation between glass surface energy and surface heterogeneity is given.

*Key words: Glass, Surface, Energy, Heterogeneity.*

## 1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día en de sobra reconocida la gran importancia que tiene la superficie del vidrio en numerosos procesos; un ejemplo de otros procesos es la mojabilidad por líquidos y su interacción con ellos, tal y como puede verse al ensuciarse los vidrios de las ventanas (Figura 1); otro ejemplo en el que influye la superficie vítrea, es la interacción fibra-matriz en materiales compuestos de matrices orgánicas en donde una vez definida la fibra y el plástico a utilizar, las propiedades mecánicas del material compuesto dependen de la unión fibra-matriz (Figura 2). Otro ejemplo es la utilización de vidrio poroso como adsorbente o bien la obtención de columnas capilares de vidrio, en donde la mayor o menor adsorción depende de las características de la superficie del vidrio (1, 2, 3). En la figura 3 se muestran dos cromatogramas obtenidos para la separación de una mezcla de compuestos determinados pudiendo comprobarse como cuando la superficie de vidrio es adecuada la separación de los compuestos es perfecta.

Todos estos procesos, y muchos más, dependen de la ener-

gía libre de la superficie del vidrio, energía que se presenta comúnmente como  $\gamma_s$ . Esta energía libre se puede definir como el grado de interacción de la superficie con moléculas ajenas a ella, y por lo tanto es una característica de dicho grado de interacción, existiendo una proporcionalidad directa, es decir a mayor energía libre de la superficie, mayor interacción.

Aunque la energía libre de una superficie vítrea posee un valor determinado, termodinámicamente es posible (mejor dicho se permite) separar dos componentes diferentes que contribuyen a la energía libre total (4). Estas dos componentes corresponden a las interacciones no específicas y a las específicas, siendo su representación  $\gamma_s^D$  y  $\gamma_s^{SP}$  respectivamente. De esta forma se tiene que:

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^{SP} \quad [1]$$

donde el superíndice D indica dispersivo, y el superíndice SP indica específico.

Las interacciones no específicas corresponden a las comúnmente conocidas interacciones del tipo de van der Waals, las

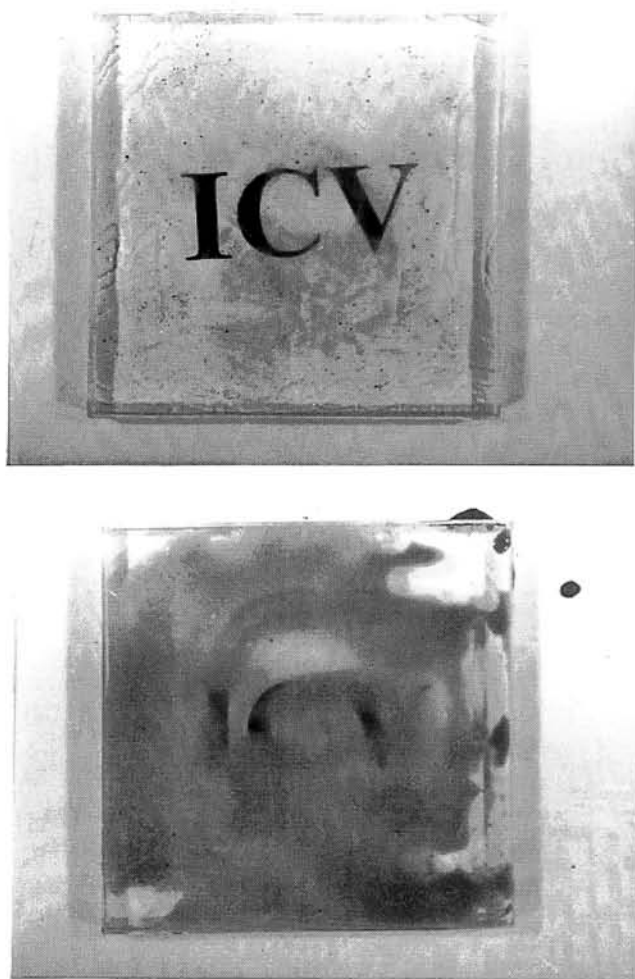


Fig. 1. Influencia de la energía de la superficie de un vidrio en su ensuciamiento. (a) vidrio de baja energía. (b) vidrio de alta energía.

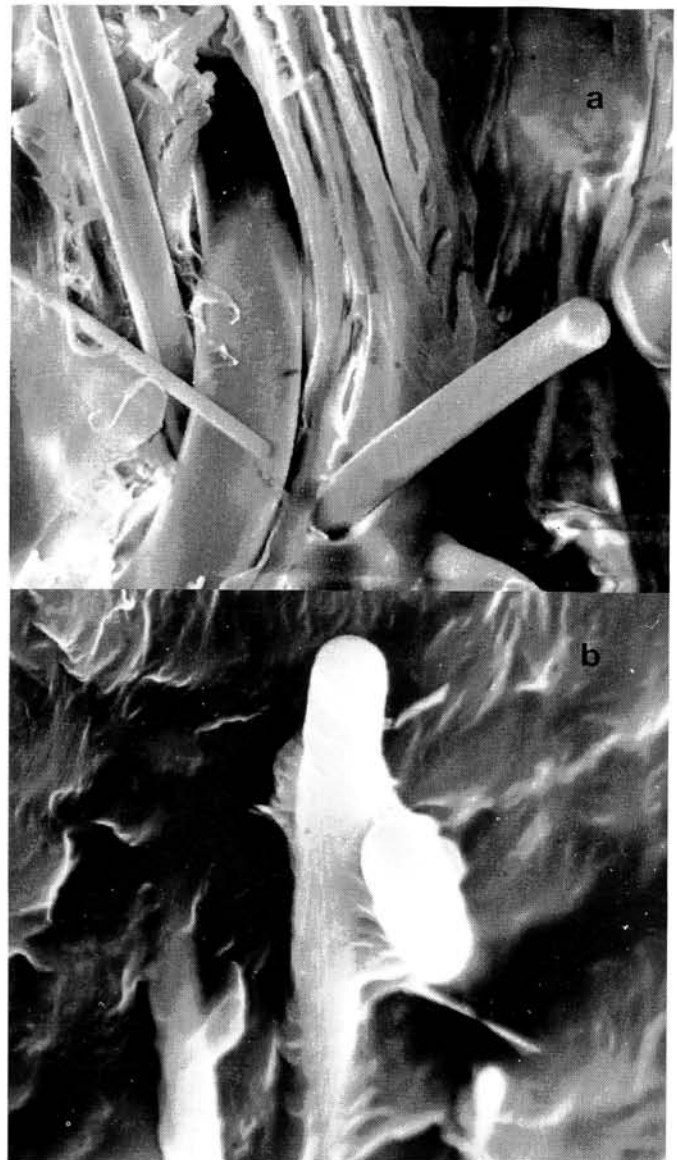


Fig. 2. Influencia de la adhesión de un plástico a una fibra de vidrio en un material compuesto. (a) fibra de baja energía. (b) fibra de alta energía.

cuales fue London el primero que las desarrolló de forma matemática y observó que poseían el mismo tratamiento que los fenómenos de dispersión de la luz. Todo esto hace que se denomine a estas interacciones como no específicas o dispersivas (de ahí el superíndice D) o de London (a veces llevan el superíndice L) (5).

Las interacciones dispersivas se producen siempre que una molécula se aproxima a una superficie, y tienen lugar por un desplazamiento de la nube electrónica del átomo o molécula adsorbida, debido a las fuerzas atractivas de los átomos de la superficie del sólido.

Las interacciones específicas no se producen siempre, ya que dependen del tipo de moléculas que interactúan (como más tarde veremos), sin embargo cuando tienen lugar su valor suele ser bastante más elevado que el de las interacciones dispersivas. Existen un gran número de interacciones específicas tales como : electrostáticas, enlace de hidrógeno, ácido-base, electrones  $\pi$ , dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo, etc. Como en todas ellas se comparten o transfieren los electrones de valencia de unas moléculas a otras, la magnitud de estas interacciones suele ser siempre superior a las de las dispersivas (6).

Debido a esta gran variedad de interacciones específicas, así como a la existencia siempre de las dispersivas, puede deducirse que la energía libre de una superficie depende de muchos

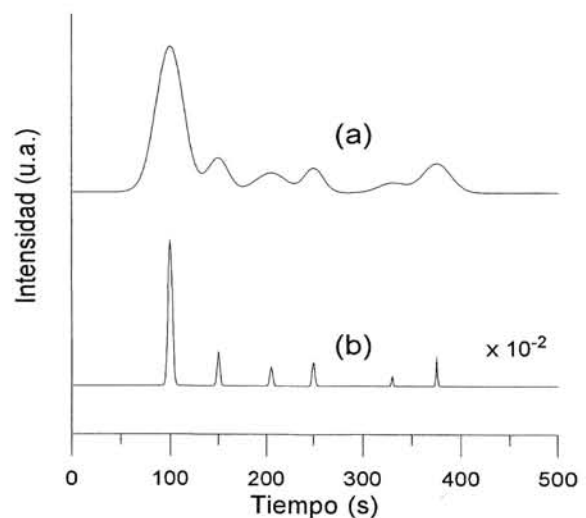


Fig. 3. Influencia de la energía de la superficie de partículas de vidrio cromatográfico en la separación de varios compuestos. (a) vidrio de baja energía. (b) vidrio de alta energía.

factores tales como: composición química, hidratación superficial, coordinación atómica, estructura cristalina, porosidad, etc. Para el caso de las superficies vítreas además deben de tenerse en cuenta la presencia y concentración de iones modificadores, historia del vidrio, presencia de microgrietas, forma en uso del vidrio (fibra, partícula, laminado, plano, hueco), etc.

En cualquier superficie, y para un vidrio en particular, todos estos factores proporcionan un valor (mayor o menor) a la energía libre total de la superficie, por lo tanto su distribución es un parámetro más que hay que intentar conocer. Esta distribución es lo que denominamos heterogeneidad energética de la superficie y se representa como  $X(E)$  o  $F(E)$  denominándose función de distribución de energías (7). Dado que cada interacción posee un valor de la energía libre, al lugar físico donde se produce la interacción se le denomina centro activo, por lo que a  $X(E)$  también se le puede nombrar como función de distribución de centros activos de la superficie.

A continuación vamos a mostrar como se suele determinar de la energía libre de la superficie del vidrio y su función de distribución de energías o heterogeneidad superficial.

## 2. DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE LAS SUPERFICIES VÍTREAS

El método más antiguo para la determinación de la energía libre de una superficie sólida consiste en la medida del ángulo de contacto entre un líquido y la superficie (Figura 4-a). Si el líquido intercambia interacciones no específicas o específicas con la superficie, se puede determinar los dos componentes de la energía libre, respectivamente (8). Este método es válido para superficies planas y sin rugosidad alguna. Para superficies curvas, como por ejemplo la de una fibra de vidrio, también puede medirse el ángulo de contacto, aunque el método es algo más dificultoso (Figura 4-b) (9). Para el caso de partículas de vidrio no es posible la medida del ángulo de contacto (Figura 4-c) y por ello hay que recurrir a métodos tales como la adsorción de gases. La cromatografía de gases inversa (CGI) es el método más utilizado en la actualidad para determinar la energía de las superficies ya que es un método rápido, cuantitativo y los valores que proporciona son muy similares a los obtenidos por medidas de ángulo de contacto (10).

La CGI puede realizarse a dilución infinita (recubrimiento cero) o a dilución finita (recubrimiento de mono y multicapas). Para ello se rellena una columna cromatográfica con el vidrio (partículas o fibras) que se desea determinar la energía superficial, y se inyectan cantidades distintas de vapores orgánicos a unas temperaturas determinadas. Los vapores orgánicos más utilizados se recogen en la Tabla I, así como algunas de sus propiedades más importantes.

Cuando estamos a recubrimiento cero, el parámetro más importante es el volumen o tiempo de retención, el cual es una indicación de la energía que posee la superficie del vidrio (existente en la columna cromatográfica), y por lo tanto para mayor energía, mayor tiempo de retención (11).

A recubrimientos finitos (multicapas) el parámetro fundamental es la cantidad adsorbida del vapor en la superficie del vidrio en función de la presión parcial del vapor. Esta cantidad adsorbida puede determinarse también a partir del tiempo de retención o bien integrando el pico cromatográfico a diferentes presiones parciales (12).

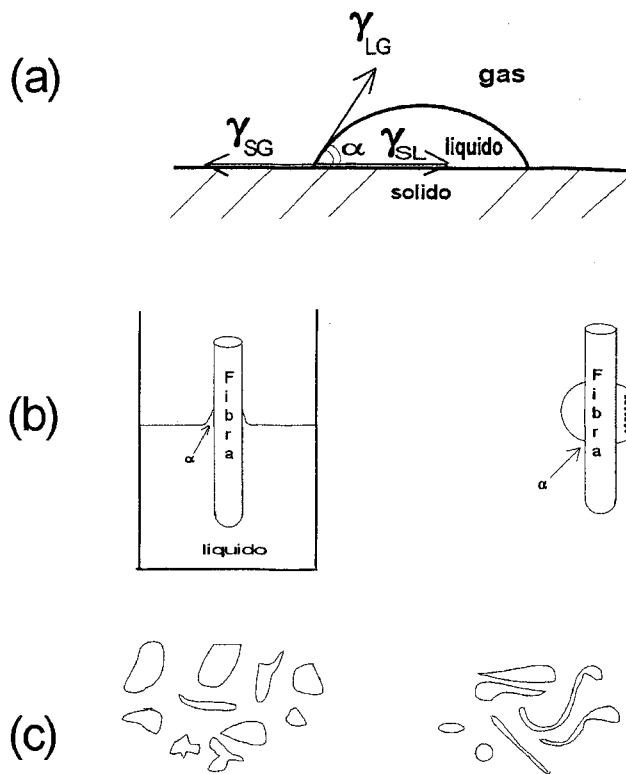


Fig. 4. Determinación de la energía de superficies vítreas. (a) vidrio plano. (b) fibras de vidrio. (c) partículas de vidrio y fibras de vidrio de forma irregular.

TABLA I: PROPIEDADES DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS UTILIZADAS EN LA DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE LAS SUPERFICIES VÍTREAS.

ADSORBATO	CARÁCTER	AN	DN Kcal/mol	MÉTODO				
				Saint Flour	Shultz y col.		Dong y col.	Donnet y col.
				Papirer (9)	(12)		(17)	(18)
				$P_s$ (338 °K)	$a$ (Å <sup>2</sup> )	$\gamma^D$ (mJm <sup>-2</sup> )	$P_D$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$(h\nu)^{1/2} \alpha_s \cdot 10^{10}$ (eV <sup>1/2</sup> v <sup>1/2</sup> )
n-pentano	Neutro	0	0	3,34	45	16,2	25,3	8,1
n-hexano				2,85	51,5	18,4	29,9	9,2
n-heptano				2,39	57	20,3	35,5	10,3
n-octano				1,96	63	21,3	39,1	11,4
Benceno	Acido	0,17	0,1	2,71	46	26,7	26,2	8,6
Cloroformo				5,4	0	2,97	44	25,9
Acetato de Etilo	Anfótero	1,5	17,1	2,70	48	19,6	22,3	7,9
Acetona		2,5	17	3,03	42,5	16,5	16,2	5,8
Diétiléter	Básico	1,4	19,2	3,38	47	15	22,5	7,3
Tetrahidrofurano		0,5	20,1	2,89	45	22,5	19,9	6,8

Tanto a recubrimiento cero como a recubrimientos finitos es posible calcular la componente dispersiva de la energía libre de la superficie (11, 13). Sin embargo la componente específica solamente se puede obtener a recubrimientos finitos, (14) aunque si se quiere o se pretende separar las distintas contribuciones a la componente específica es necesario medir a dilución infinita (15).

### 2.1. Determinación de la componente no específica de la energía superficial, $\gamma_s^D$

#### 2.1.1. RECUBRIMIENTO CERO

Tal y como se comentó anteriormente, el tiempo de retención de un gas en una columna cromatográfica rellena de

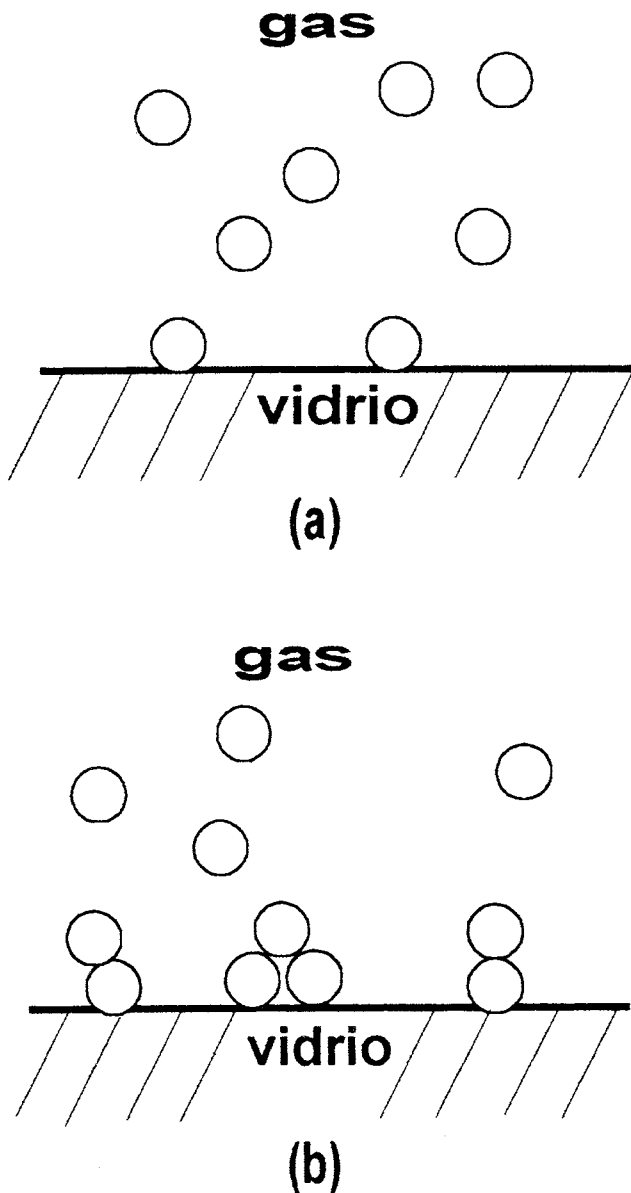


Fig. 5. Adsorción a recubrimiento cero en una superficie de vidrio de (a) baja y (b) alta, energía.

vidrio depende de la mayor o menor interacción gas-superficie del vidrio. De esta forma la componente no específica de la superficie del vidrio será mayor a medida que el tiempo de retención sea mayor, tal y como se muestra en la Figura 5. Cuando la interacción entre un sólido y un líquido es únicamente de tipo dispersivo se ha comprobado que el trabajo (energía) de adhesión,  $W_A$ , sólido-líquido es función únicamente de las componentes dispersivas de ambas superficies (4):

$$W_A = 2 (\gamma_L^D)^{1/2} (\gamma_S^D)^{1/2} \quad [2]$$

donde los subíndices L y S indican líquido y sólido respectivamente.

Para el caso de la adsorción de un vapor sobre una superficie sólida dicho trabajo de adhesión es simplemente el cambio en la energía libre de adsorción  $\Delta G_A$ , el cual está a su vez rela-

cionado con el volumen de retención a recubrimiento cero,  $V_{N_0}$ , de la forma (11):

$$N \cdot a \cdot W_A = -\Delta G_A = RT \ln V_{N_0} \quad [3]$$

siendo N el número de avogadro, a el área de la molécula adsorbida, R la constante de los gases y T la temperatura de la medida.

Combinando las ecuaciones [2] y [3] y despejando, se obtiene:

$$\gamma_{s,D} = \frac{(RT \ln V_{N_0})^2}{4 N^2 a^2 \gamma_L^D} \quad [4]$$

Utilizando distintos vapores de n-alcenos, ya que éstos solamente intercambian interacciones dispersivas con cualquier superficie, y tomando  $\gamma_L^D$  como la tensión superficial de una cadena infinita de polietileno, en donde  $\gamma_L^D = 35,6 + 0,058(20 - T)$  mJ.m<sup>-2</sup>, se puede obtener  $\gamma_{s,D}$  a partir de la pendiente que relaciona el volumen de retención del n-alceno correspondiente con su número de átomos de carbono (11), o su área molecular (16). Esta representación puede verse en la Figura 6.

### 2.1.2. RECUBRIMIENTOS FINITOS

Al igual que ocurría a recubrimiento cero, la superficie con mayor energía dispersiva retiene más tiempo a las moléculas adsorbidas y este resultado da lugar a que cuando son pocas las capas formadas tras la adsorción del gas aquella superficie con mayor energía poseerá más capas adsorbidas, siempre que la superficie específica y la presión parcial del gas sean los mismos para ambos procesos. A medida que el número de capas adsorbidas aumenta comienzan a predominar los fenómenos de tensión superficial. En la Figura 7 se muestran unas representaciones de dos superficies vítreas con diferente energía dispersiva. Dado que la adsorción se realiza hasta presio-

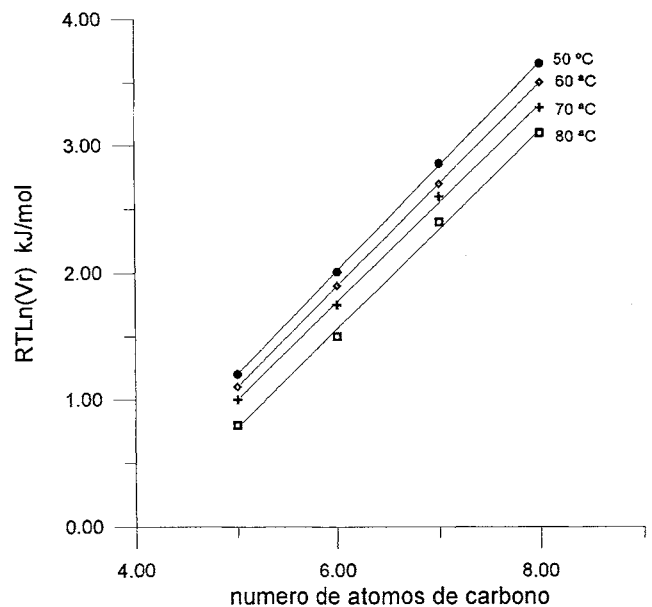


Fig. 6. Determinación de la componente dispersiva de la energía de la superficie.

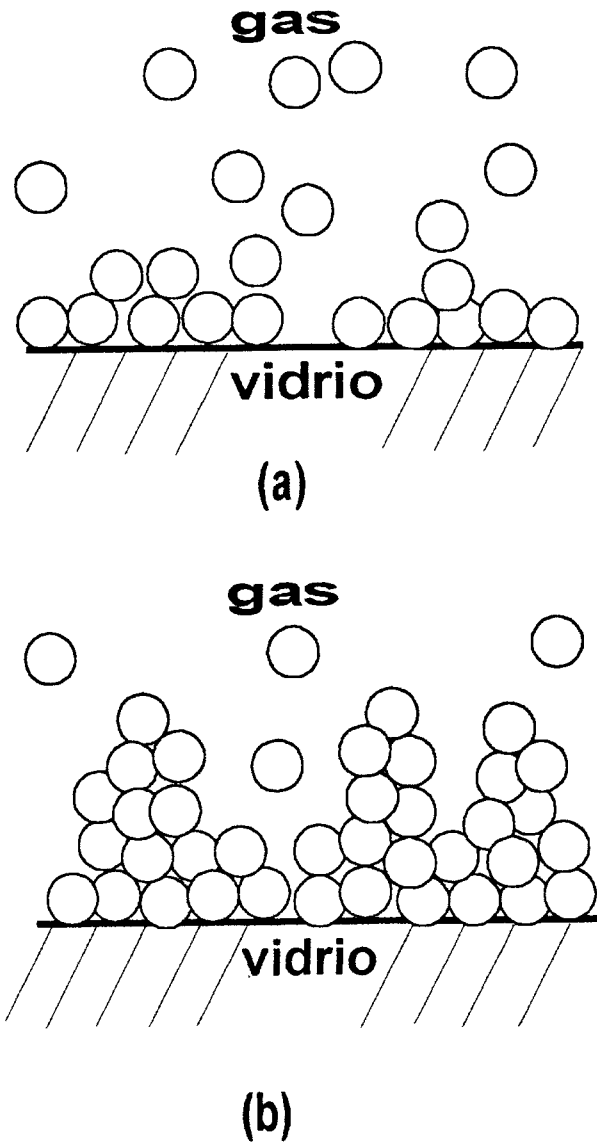


Fig. 7. Adsorción a recubrimientos finitos en una superficie de vidrio de (a) baja y (b) alta energía.

nes parciales del adsorbato próximas a la unidad, la adsorción es en multicapas y en este caso la presión bidimensional  $\pi_{max}$  extrapolada a presión parcial 1 coincide con el coeficiente de esparcimiento  $W_s$ , el cual es la diferencia entre el trabajo de adhesión  $W_A$  y el de cohesión  $W_c$  es decir:

$$\pi_{max} = W_s = W_A - W_c \quad [5]$$

para líquidos (o vapores) no polares se cumple que

$$W_c = 2(\gamma_L \gamma_L^D)^{1/2} \quad [6]$$

Junto con la ecuación [1] se obtiene:

$$\pi_{max} = W_s = 2(\gamma_s^D \gamma_L^D) - 2\gamma_L \quad [7]$$

siendo  $\gamma_L$  la tensión superficial del líquido.

El valor de  $\pi_{max}$  se obtiene integrando la cantidad adsorbida,  $n_a$  en función del logaritmo de la presión de acuerdo con la ecuación de Gibbs:

$$\pi_{max} = \frac{RT}{A} \int_0^{P_s} n_a d \ln p \quad [8]$$

donde A es el área superficial del adsorbente, y  $p_s$  la presión de saturación a la temperatura T.

Calculando  $\pi_{max}$  a partir de la isoterma de adsorción y como  $\gamma_L$  y  $\gamma_L^D$  son conocidos, utilizando la ecuación [6] se obtiene el valor de  $\gamma_s^D$  (13). En la Figura 8 pueden verse la isoterma de adsorción de n-hexano sobre vidrio E y la representación de acuerdo con la ecuación [8]. En la Tabla II se recogen los valores de  $\gamma_s^D$  para distintos vidrios.

TABLA II: COMPONENTE DISPERSIVA DE LA ENERGÍA LIBRE DE DIFERENTES VIDRIOS.

VIDRIO	$\gamma_s^D$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	METODO DE MEDIDA
SiO <sub>2</sub>	58,00	Recubrimiento cero
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,61	Recubrimiento cero
E	23,00	Recubrimiento cero
SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	45,87	Recubrimiento cero
Lana de Roca	50,00	Recubrimiento cero
Vidrio Poroso (PG)	37,00	Recubrimientos finitos
PG- 600°C / 2 h.	40,30	Recubrimientos finitos
PG- 600°C / 20 h.	39,00	Recubrimientos finitos
PG- 600°C / 120 h.	36,40	Recubrimientos finitos

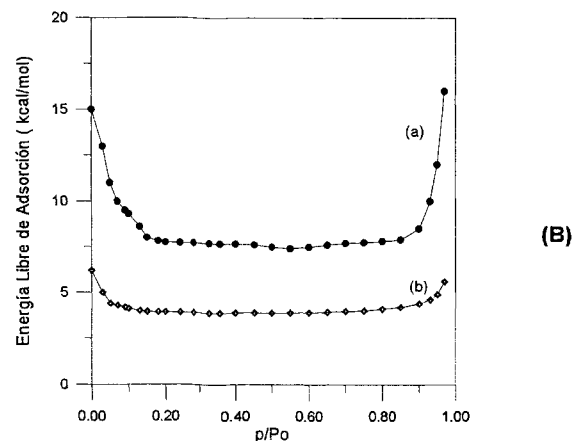
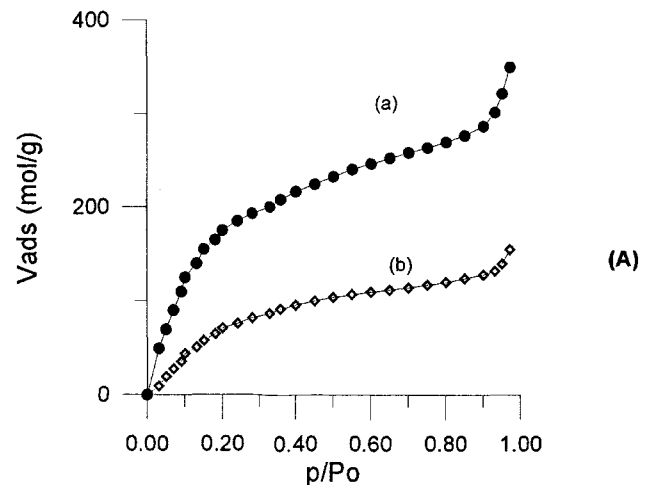


Fig. 8. (A) Isotermas de adsorción de un gas en una superficie vitrea de (a) alta y (b) baja energía. (B) Determinación del coeficiente de esparcimiento para las dos superficies respectivamente.

Un ejemplo de la influencia de  $\gamma_s^D$  en la interacción de una superficie de vidrio con otro material puede verse en la figura 9, en donde se ha representado el módulo de Young de un material compuesto de matriz de polipropileno (PP) reforzado con fibras de vidrio de sílice-alúmina en función de la componente dispersiva de la energía de la superficie de las fibras (17). Como el PP solamente intercambia interacciones no específicas, puede verse como al aumentar éstas aumenta la resistencia del material compuesto, es decir aumenta la interacción fibra-matriz.

## 2.2. Determinación de la componente específica de la energía libre superficial $\gamma_s^{SP}$

### 2.2.1. RECUBRIMIENTOS FINITOS

Las interacciones específicas entre un gas y una superficie vítrea aparecen cuando molécula y superficie poseen ambas la capacidad de intercambiar electrones ya sean del tipo ácido-base, o interacciones dipolares, etc. En este caso los lugares de la superficie vítrea donde tengan lugar estas interacciones poseerán más moléculas adsorbidas (o bien su tiempo de interacción será mayor), siendo estos lugares denominados centros activos superficiales (Figura 10). Cuando se adsorbe un vapor sobre una superficie vítrea, y este vapor intercambia interacciones dispersivas y específicas, la ecuación [7] queda de la forma:

$$\pi_{max} = 2 (\gamma_s^D \gamma_L^D)^{1/2} + 2 (\gamma_s^{SP} \gamma_L^{SP}) - 2 \gamma_L \quad [9]$$

en donde  $\gamma_s^{SP}$  y  $\gamma_L^{SP}$  son las componentes específicas de la superficie y del líquido respectivamente.  $\gamma_s^{SP}$  lo podemos calcular despejando de esta ecuación al determinar  $\pi_{max}$  experimentalmente con un vapor específico, y  $\gamma_s^D$  haberlo calculado de acuerdo con todo lo comentado en el apartado anterior.

La obtención de  $\pi_{max}$  se realiza de acuerdo con lo ya comentado para la Figura 8, excepto que ahora el gas debe ser capaz de intercambiar interacciones específicas con la superficie (14).

En la Tabla III se recogen los valores de  $\gamma_s^{SP}$  para diferentes vidrios. Puede verse claramente el efecto que produce la deshidroxilación por efecto de tratamiento térmico y la posterior rehidroxilación con agua o NaOH, en los valores de la componente específica de la energía libre de la superficie vítrea.

El problema de estos valores de  $\gamma_s^{SP}$  es que incluyen todo tipo de interacciones específicas existentes en la superficie del vidrio. Para un análisis más detallado e intentando determinar qué interacciones son polares, ácidas o básicas de Lewis, etc., debe recurrirse a la adsorción a dilución infinita, tal y como ahora veremos.

### 2.2.2. RECUBRIMIENTO CERO

A recubrimiento cero las interacciones específicas tienen lugar entre las moléculas del gas y los centros activos de la superficie vítrea tal y como se muestra en la Figura 11. La cromatografía CGI a dilución infinita puede utilizarse para separar las distintas componentes parciales específicas de la com-

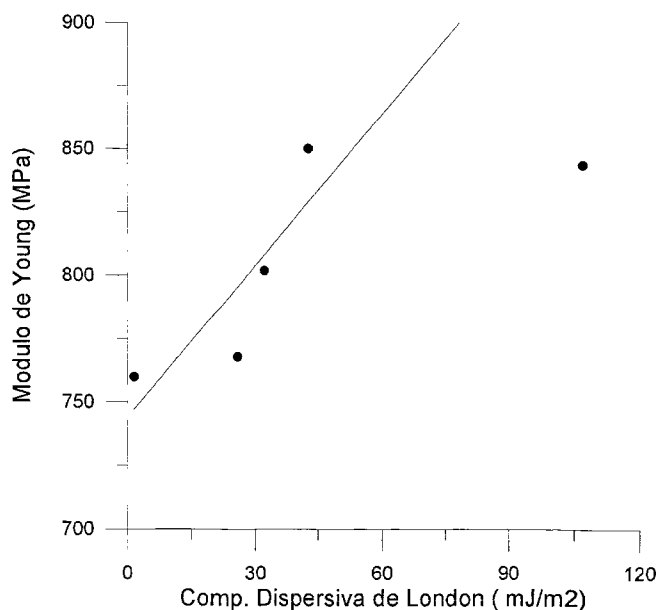


Fig. 9. Influencia de la componente dispersiva de la energía libre de la superficie de fibras de vidrio en la resistencia mecánica de un material compuesto

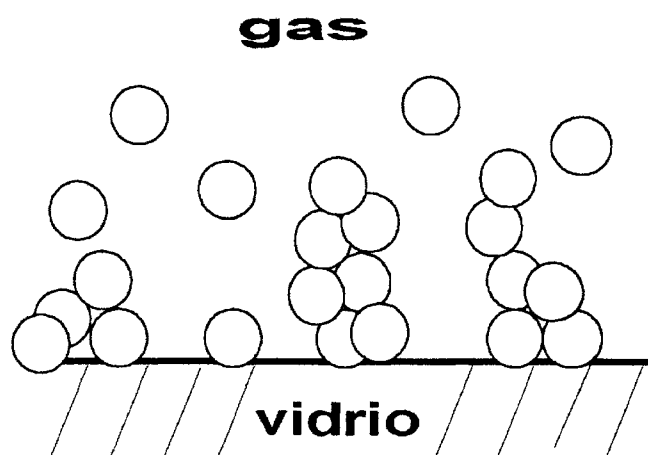


Fig. 10. Adsorción de moléculas de gas en una superficie con interacciones específicas.

TABLA III: VALORES DE LAS COMPONENTES DISPERSIVA ESPECÍFICA DEL VIDRIO POROSO E INFLUENCIA DE VARIOS TRATAMIENTOS.

VIDRIO	$\gamma_s^D$	$\gamma_s^{SP}$
PG1	35,0	159,2
PG1 2 h. 600°C	40,0	63,6
PG1 20 h. 600°C	39,1	44,8
PG1 100 h. 600°C	38,1	40,8
PG1 100 h. 600°C / 100 h., H <sub>2</sub> O vap.	37,5	99,3
PG1 100 h. 600°C / 30 min. H <sub>2</sub> O Liq.	35,3	153,1
PG1 100 h. 600°C / 30 min. NaOH / 30 min.	33,6	146,5
H <sub>2</sub> O Liq.		

ponente específica global,  $\gamma_s^{SP}$ , utilizando vapores orgánicos que presenten unas determinadas características específicas (15). El método más desarrollado hasta la fecha es el que deter-

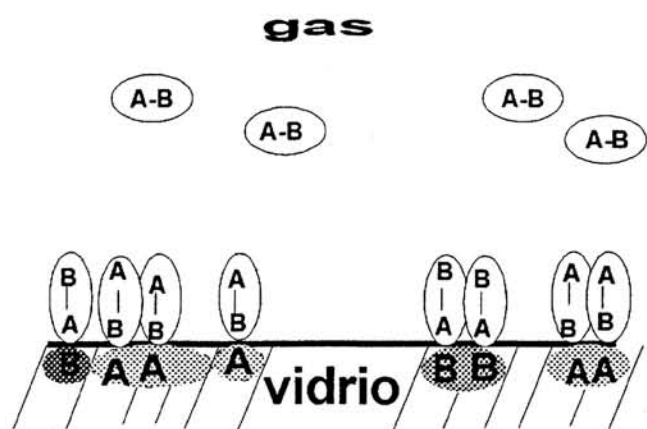


Fig. 11. Adsorción de moléculas de gas con características ácido-base en una superficie de vidrio con centros activos ácido-base.

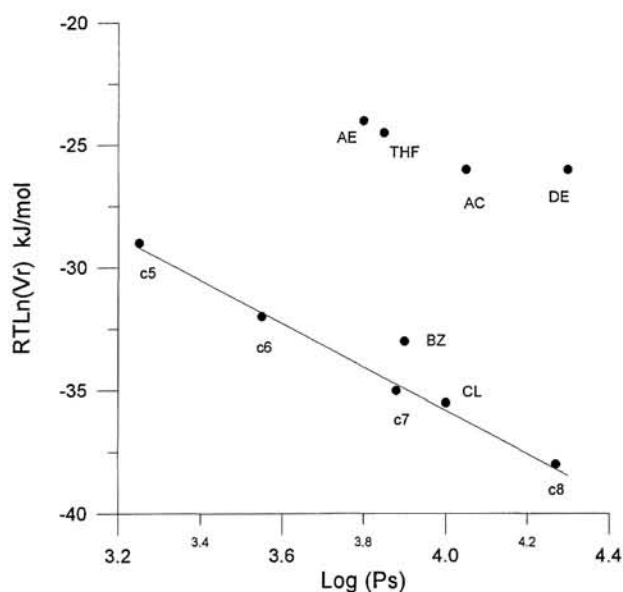


Fig. 12. Determinación de la interacción específica a partir de la adsorción de vapores orgánicos con características ácido-base.

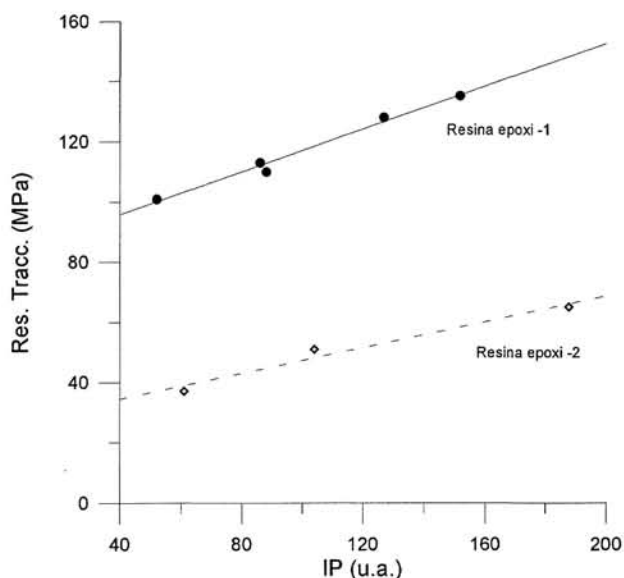


Fig. 13. Influencia de las interacciones ácido-base fibra-matriz en materiales compuestos.

mina las interacciones ácido-base tipo Lewis, es decir, en las que se ceden o aceptan electrones. Para ello hay que utilizar moléculas orgánicas que presenten acidez y basicidad y que a su vez estén tabulados sus valores. En la Tabla I se recogen las moléculas más utilizadas. Los números  $AN^*$  y  $DN$  corresponden a su capacidad de aceptación y donación de electrones, respectivamente, de acuerdo con la teoría de Lewis. Dichos números han sido obtenidos por Gutmann y Fowkes (18, 19).

En teoría cuando una molécula con características ácidas y/o básicas interactúa con una superficie que posee a su vez características ácidas y/o básicas se producirá una interacción entre la parte ácida de la molécula con la básica de la superficie vítrea, y otra interacción entre la parte básica de la molécula con la ácida de la superficie (Figura 11). De esta forma la interacción específica medida experimentalmente,  $I_{sp}$ , será:

$$I_{sp} = K_A DN + K_B AN^* \quad [10]$$

donde  $K_A$  y  $K_B$  representan las partes ácida y básica de la superficie respectivamente, y se denomina normalmente como índices ácido-base de la misma (20).

Como  $DN$  y  $AN^*$  están tabulados, e  $I_{sp}$  lo determinamos experimentalmente, entonces puede hacerse:

$$\frac{I_{sp}}{AN^*} = K_A \frac{DN}{AN^*} + K_B \quad [11]$$

ecuación de una recta de la que obtenemos  $K_A$  y  $K_B$  a partir de la pendiente y la ordenada en el origen.

La determinación de  $I_{sp}$  se hace de una forma sencilla, pero hay que tener presente que aún no hay un método que pueda decirse que es el correcto. Todos los métodos existentes consideran un hecho que es cierto y que ya se mostró en la ecuación [1], es decir: cuando interactúa un vapor específico tienen lugar siempre las interacciones no específicas. Por lo tanto hay que sustraer a la interacción global la correspondiente no específica para obtener, así, solamente la interacción específica,  $I_{sp}$ .

Todos los métodos existentes representan la energía libre de adsorción  $\Delta G_A$  (o lo que es lo mismo,  $RT \ln V_N$ ) en función de una propiedad característica de la molécula como puede ser su presión de saturación,  $P_s$ , o su tamaño  $a$  ( $\gamma LD$ )<sup>1/2</sup>, o polarizabilidad de deformación molar  $P_D$ , polarizabilidad total  $\alpha$ , temperatura de ebullición  $T_b$ , o entalpía de evaporación  $\Delta h_v$  (21). Esta representación es realizada para todos los vapores posibles, específicos y no específicos. En todos los casos se observa que los n-alcános están en una línea recta de elevado coeficiente de correlación, dado su carácter neutro o no específico, recta de que es similar a la obtenida en el cálculo de la componente dispersiva. Por el contrario los vapores específicos se separan de dicha línea recta, tanto más cuanto mayor es su interacción con la superficie. La interacción específica,  $I_{sp}$ , de cada vapor se calcula por medida directa entre el valor de  $-\Delta G_A$  del vapor específico, y el valor teórico de  $-\Delta G_A$  que les correspondería si estuviera en la recta de los n-alcános. Este procedimiento puede verse en la Figura 12. En la Tabla IV se dan valores de los índices ácidos y básicos de superficies vítreas.

Un ejemplo de la influencia de los índices ácido-base en las propiedades superficiales puede verse en la Figura 13. En ella se muestra la resistencia mecánica de un material compuesto en función del parámetro de interacción IP. Este parámetro IP se ha calculado como suma de los productos de los índices

TABLA IV: INDICES ÁCIDO-BASE DE DISTINTAS SUPERFICIES VÍTREAS

VIDRIO	$K_A$	$K_B$
SiO <sub>2</sub>	0,83	0,57
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,19
SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	1,15	0,17
E	0,34	0,40

ácido del vidrio por el básico del polímero más el básico del vidrio por el ácido del polímero (22), es decir:

$$IP = K_{AV} \cdot K_{BM} + K_{BV} \cdot K_{AM} \quad [12]$$

donde V y M representan al vidrio y al polímero (fibra y matriz), respectivamente.

Mediante la técnica CIG es posible calcular las interacciones con los electrones  $\pi$  de moléculas orgánicas utilizando vapores tipo 1-alquenos (23). También es posible obtener las interacciones debidas a enlace de hidrogeno utilizando 1-alcoholes (24), o las interacciones dipolares utilizando moléculas con elevado momento dipolar como el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. No obstante hasta la fecha no existe datos que se puedan aportar en esta comunicación. Nuestro laboratorio está trabajando en este tipo de interacciones y en un plazo breve serán dadas a conocer.

### 3. DETERMINACIÓN DE LA HETEROGENEIDAD ENERGÉTICA DE LAS SUPERFICIES VÍTREAS

Los diferentes tipos de interacciones que hemos visto en los apartados anteriores pueden y suelen darse de una forma más o menos intensa en cualquier superficie vítrea. Hemos visto que una misma superficie vítrea posee un valor de la componente dispersiva y otros dos valores de los índices ácido-base. Además estos tres valores varían de un vidrio a otro. Por lo tanto debemos considerar que cualquier superficie vítrea es energéticamente heterogénea (7).

La determinación de la heterogeneidad energética superficial se lleva a cabo mediante CGI a recubrimientos finitos mediante la medida de la isoterma de adsorción. Para determinar dicha heterogeneidad la cantidad adsorbida debe ser tal que se llegue a completar al menos una monocapa. De esta forma se puede considerar que las primeras moléculas adsorbidas ocuparán los centros de mayor energía de interacción y por lo tanto serán una medida de su frecuencia o proporción en la superficie. A medida que vayan llegando más moléculas de adsorbato irán ocupando los centros de menor energía, y así sucesivamente hasta completarse una monocapa en la cual cada uno de los centros energéticos de la superficie estarán interaccionando con cada una de las moléculas de vapor adsorbidas. A partir de este momento, es decir cuando la adsorción ha completado una monocapa, cualquier molécula que llegue a la superficie interaccionará con las moléculas adsorbidas y no con la superficie (Figura 14).

La adsorción en cada uno de los centros energéticos será:

$$\theta_i(p,T) = \theta_{li}(p,T,E) F(E) \quad [13]$$

donde  $\theta_i(p,T)$  es la isoterma medida experimentalmente en los centros  $i$ ,  $\theta_{li}(p,T,E)$  es el modelo ó tipo de adsorción que tiene lugar en dichos centros, es decir, la isoterma local (por

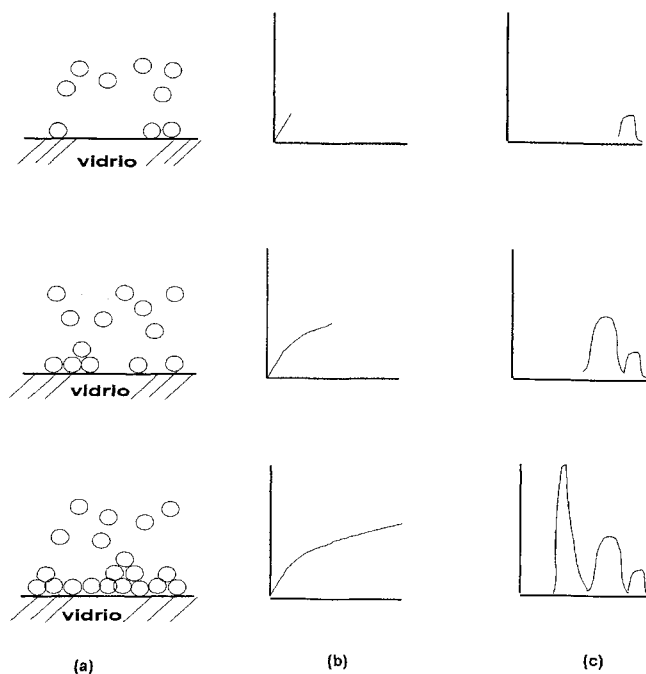


Fig. 14. Esquema de adsorción-heterogeneidad. (a) adsorción de gas. (b) isoterma de adsorción. (c) distribución de energías de la superficie.

ello el subíndice  $i$ ), y  $F(E)$  es la función de distribución de dichos centros, comúnmente conocida como función de distribución de energías o distribución de centros activos (7).

Si la superficie vítrea posee infinitos centros activos, entonces

$$\theta_T(p,T) = \sum_i \theta_i(p,T) = \int_0^\infty \theta_i(p,T,E) F(E) \quad [14]$$

en donde en la integral se ha eliminado el subíndice  $i$ , para simplificar y suponer que la adsorción local es análoga en todos los centros.

La resolución de la ecuación [14] es imposible (es una ecuación de Fredholm de primer orden), ya que solamente  $\theta_T(p,T)$  es conocida (datos experimentales de la isoterma de adsorción) (7). Para poder resolver dicha ecuación se debe suponer una forma matemática para  $\theta_i(p,T,E)$  o para  $F(E)$ .

Como funciones de distribución  $F(E)$  se pueden elegir de tipo Gauss, Lorentz, Boltzman, etc., y siempre se ha encontrado al resolver la ecuación [14] que la isoterma local es la correspondiente a la desarrollada por Langmuir. Por el contrario si en la ecuación [14] introducimos como isoterma local la de Langmuir, entonces podemos obtener la función de distribución de energías,  $F(E)$ , de nuestra superficie vítrea.

Existen varios procedimientos utilizados para resolver la ecuación [14], los cuales se pueden clasificar como aproximados y exactos, estando estos últimos subdivididos a su vez en analíticos y numéricos. En la bibliografía están recogidos los distintos procedimientos y resultados obtenidos y por lo tanto no lo vamos a comentar más aquí, solamente expondremos un resumen de los resultados obtenidos (7).

En la figura 15 se muestran las  $F(E)$  obtenidas para un vidrio de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> utilizando vapores n-alcános de distinto tamaño. Como era de esperar al aumentar el tamaño de la molécula el número de centros activos que se observan es menor (26).

El problema existente en la interpretación de  $F(E)$  es la asig-



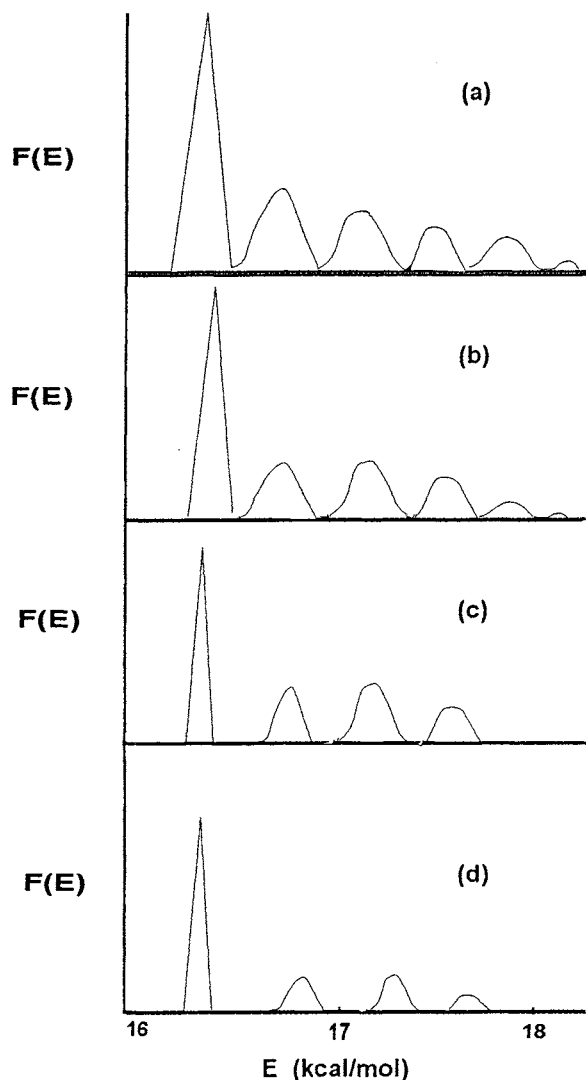


Fig. 15. Funciones de distribución de energías correspondientes a la adsorción de vapores orgánicos en un vidrio de sílice-zircona. (a) *n*-pentano, (b) *n*-hexano, (c) *n*-heptano, (d) *n*-octano.

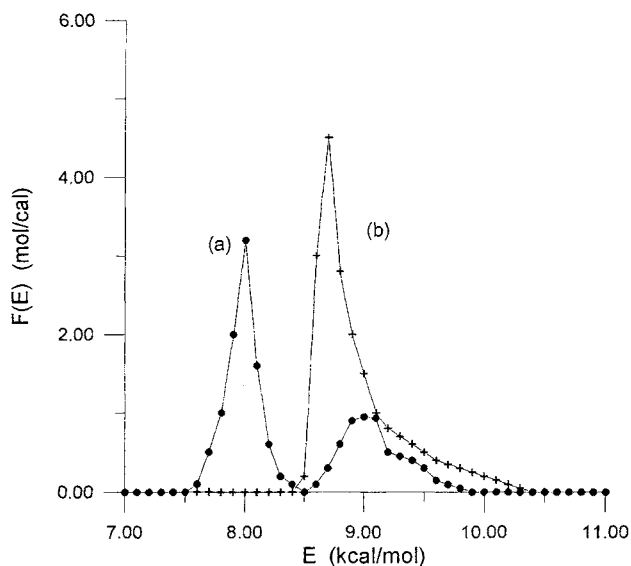


Fig. 16. Distribución de energías de la superficie del vidrio poroso. (a) *n*-hexano, (b) benceno.

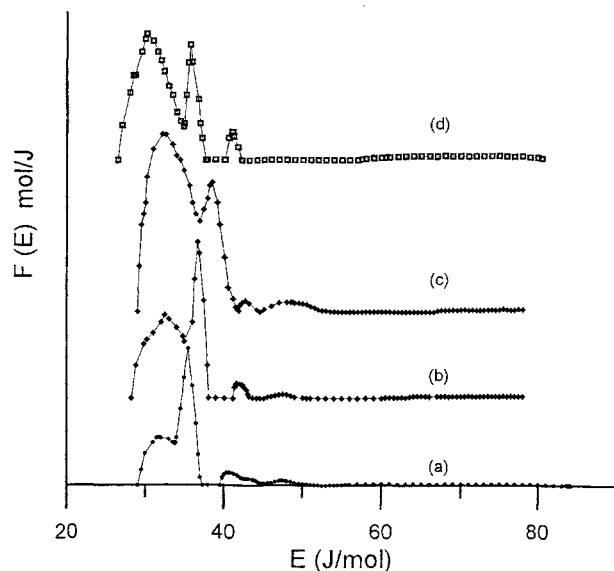


Fig. 17. Distribución de energías de diferentes vidrios silicobóricos de relación molar sílice/boro/sodio de: (a) 80/10/10, (b) 70/20/10, (c) 50/40/10, (e) vidrio E.

nación de cada uno de los picos obtenidos en la  $F(E)$  a centros energéticos conocidos que existan en la superficie. Por ejemplo para la sílice vítrea la  $F(E)$  muestra la existencia de dos picos que podrían asignarse a grupos silanoles Si-O-Si y a grupos silanol Si-OH, lo que demuestra a su vez que para un vidrio de composición sencilla existe no obstante una heterogeneidad energética clara en su superficie (26). Sin embargo, para vidrios con una composición química variada, la interpretación y asignación de los picos es una tarea difícil. Además hay que tener en cuenta que cada vapor adsorbido va a interactuar con los centros activos existentes de formas distintas y con energías de interacción diferentes. En la figura 16 se muestra la  $F(E)$  para la adsorción de *n*-hexano y benceno sobre vidrio poroso; puede observarse que la  $F(E)$  son distintas, lo que indica que las interacciones gas-vidrio son diferentes (27).

En la figura 17 se muestra la  $F(E)$  correspondiente a la adsorción de *n*-butilamina sobre cuatro vidrios silicobóricos, de los cuales tres han sido preparados en el laboratorio (28). Puede verse en este caso diferentes picos lo que indica una amplia heterogeneidad con respecto a la interacción con un vapor básico como es la *n*-butilamina. Si integramos el área de cada uno de los picos de la  $F(E)$  obtendremos la cantidad de moléculas que están adsorbidas e interactuando con cada centro activo, y al representar dicha integral en función de la composición química del vidrio podemos obtener una idea de quien es el componente que está favoreciendo la heterogeneidad energética superficial.

En la figura 18 se observa que para los vidrios preparados en el laboratorio, los cuales contienen únicamente  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  el principal componente que hace aumentar la heterogeneidad es el  $\text{B}_2\text{O}_3$ . En uno de los picos se observa también que el  $\text{SiO}_2$  contribuye a dicha heterogeneidad y que por lo tanto esta interactuando con la *n*-butilamina (28).

Dado que el segundo pico muestra una relación lineal directa con el contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$  existente en los cuatro vidrios, podemos asignar dicho pico a la interacción del par de electrones libres del átomo de nitrógeno de la *n*-butilamina con los átomos de boro existentes en la superficie. Si hacemos un cál-

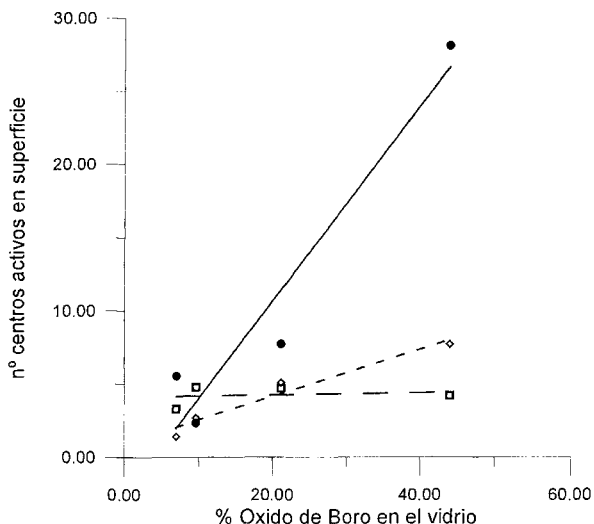


Fig. 18. Variación del número de centros activos en la superficie de vidrios silicobóricos en función del contenido en óxido de boro.

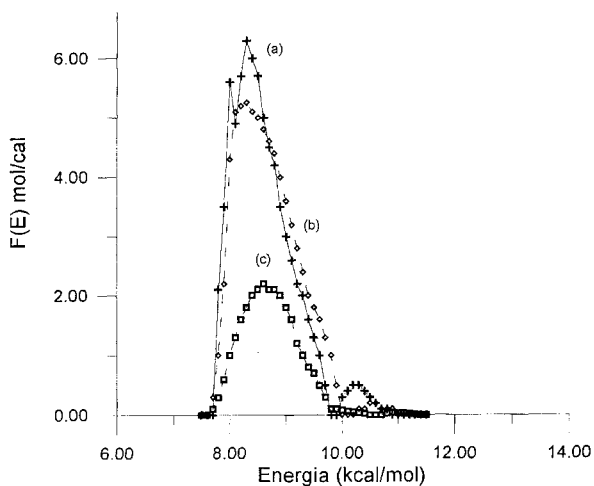


Fig. 19. Influencia del tratamiento térmico de vidrios silicobóricos en la distribución de centros activos de la superficie. (a) Vidrio sin tratar. (b) 700 °C - 2 horas. (c) 700 °C - 16 horas.

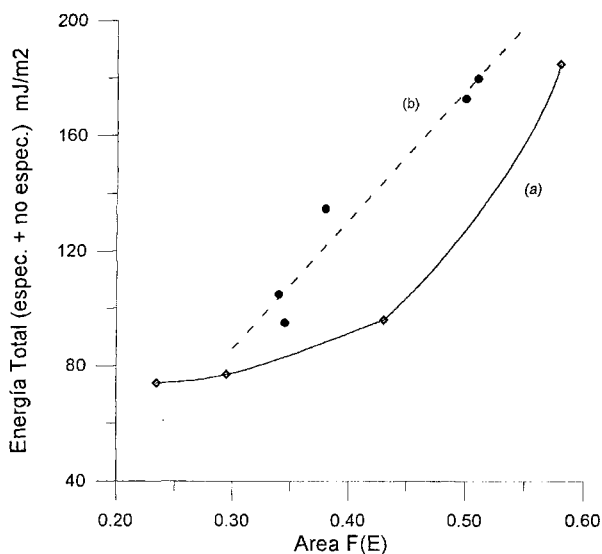


Fig. 20. Relación energía - heterogeneidad en vidrio poroso. (a) vidrio sin tratar. (b) vidrio hidratado.

TABLA V: CENTROS ACTIVOS ORIGINADOS POR EL BORO EN LA SUPERFICIE DE VIDRIOS SOLICOBÓRICOS.

Vidrio	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n° B en superficie	n° B-OH en superficie
SB1	9,64	8,84 · 10 <sup>18</sup>	7,22 · 10 <sup>18</sup>
SB2	21,12	15,10 · 10 <sup>18</sup>	2,04 · 10 <sup>18</sup>
SB4	43,97	19,50 · 10 <sup>18</sup>	14,90 · 10 <sup>18</sup>
E	6,95	15,80 · 10 <sup>18</sup>	14,95 · 10 <sup>18</sup>

culo simple suponiendo que el área de un tetraedro de BO<sub>3</sub> es de 14,2 Å<sup>2</sup> podemos calcular el número de átomos de B existente en la superficie de dichos vidrios. Como a su vez por la integración del pico segundo de la F(E) sabemos cuantas moléculas están interaccionando directamente a través de los electrones libres con los átomos de boro de la superficie, la diferencia nos dará los átomos de boro que está interaccionando a través de los hidroxilos o lo que es lo mismo los grupos boranol existentes. En la Tabla V se recogen dichos resultados en donde puede observarse como el número de grupos boranol aumenta con el contenido en óxido de boro del vidrio (28).

La influencia del tratamiento térmico o deshidroxilación de vidrios también queda puesta de manifiesto en las F(E), es decir en la heterogeneidad energética de la superficie. En la figura 19 puede verse como varía F(E) para un vidrio de silicoborato de sodio calentado a 700°C durante diferentes tiempos. En esta figura se observa como a tiempos cortos lo que ocurre es una deshidroxilación por efecto de la temperatura, con lo que F(E) cambia de forma y disminuye la energía de los picos existentes. Sin embargo calentado a tiempos más largos y a la misma temperatura, la F(E) cambia muy poco existiendo una tendencia a la desaparición de los diferentes picos, es decir, a hacerse la superficie más homogénea. Como al aumentar el tiempo tiene lugar una difusión del Na hacia la superficie, puede interpretarse este resultado como una tendencia a homogeneizar la superficie la presencia de Na en ella, mientras que como habíamos visto en la figura anterior el B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiende a hacerla más heterogénea (25).

Relación entre F(E) y γ<sub>s</sub>

Dado que F(E) es la distribución de energías de interacción existente en la superficie, y γ<sub>s</sub> es una medida global del valor (energía) de todas las interacciones, debe de existir alguna relación entre F(E) y γ<sub>s</sub>. Los primeros estudios realizados sobre vidrio poroso han demostrado que existe dicha relación, pero que hay varios factores que deben tenerse en cuenta como son la composición química, hidratación superficial, porosidad y otros factores que hoy en día se están investigando. De todas formas en la figura 20 se muestra como varía γ<sub>s</sub> en función del área de F(E) para vidrios porosos deshidroxilados y rehidratados (29).

4. CONCLUSIONES

En esta comunicación se ha puesto de manifiesto la posibilidad de determinar la energía tanto específica como no específica de la superficie de vidrios de cualquier composición química, y a su vez es posible separar algunas de las interacciones específicas parciales de dichas superficies.

Por otro lado se puede determinar la heterogeneidad energética de la superficie de vidrios y relacionarla con la energía

total. A su vez puede obtenerse que componentes (óxidos) hacen aumentar o disminuir la heterogeneidad de la superficie.

Es posible correlacionar los valores de la energía de las superficies vítreas con su interacción con matrices orgánicas (plásticos), de forma que al ser mayor la interacción mejores propiedades mecánicas posee el material compuesto vidrio-plástico.

## BIBLIOGRAFIA

- H. Schmidt. "Multifunctional inorganic-organic composite sol-gel coatings for glass surfaces". *J. Non-Crystalline Solids*, 178, 302-312 (1994).
- J.L. Oteo, J. Rubio. Informe Técnico. 1987.
- J.C. Diez-Masa, M.I. Nieto, J.L. Oteo, M.V. Dabrio. "A method for bonding silicone phases in silicoboric glass capillary columns". *An. Quim.* 78, c, 79-85 (1982).
- F.M. Fowkes. "Calculation of work of adhesion by pair potential summation". *J. Colloid Interface Sci.* 28 (3/4), 493-505 (1968).
- F. London. "The general theory of molecular forces". *Trans. Faraday Soc.* 33, 8-26 (1937).
- M. Diaz Peña, A. Roig Muntaner. *Quimicofísica II*. Ed. Alhambra, 1978, pp. 981-1011.
- J. Rubio, F. Rubio, J.L. Oteo. "Análisis de la función de distribución de energías para superficies heterogeneas a partir de isothermas de adsorción gas-sólido". *Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio*. 32 (1), 17-26 (1993).
- C.J. Van Oss, *Forces Interfaciales en Milieux Aqueux*. Cap. VII. "Determination des angles de contact et de la tension superficielle et interfaciale". Ed. Masson. Paris 1996. Pp 92-109.
- Y. Go, D. Li, P. Cheng. "A novel contact angle measurement technique by analysis of capillary rise profile around a cylinder (ACRPAC)". *Colloids and Surfaces*. 122, 135-149 (1997).
- E. Papirer, P. Roland, M. Nardin, H. Balard. "Variation of the surface energy characteristics of mica (muscovite) upon grinding". *J. Colloid Interface Sci.* 113 (1), 62-66 (1986).
- G. M. Doris, D.G. Gray. "Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibres". *J. Colloid Interface Sci.* 77 (2), 353-362 (1980).
- J.R. Conder, J.H. Purnell. "Gas chromatography at finite concentrations". *Trans. Far. Soc.* 65, 839-848 (1969).
- B. Bilinski, E. Chibowski. "The determination of the dispersion and polar free surface energy of quartz by the elution gas chromatography method". *Powder Technol.* 35, 39-45 (1983).
- B. Bilinski, W. Wojcik. "Investigation of the surface free energy components of thermally treated controlled porosity glasses by inverse gas chromatography". *Appl. Surf. Sci.* 47, 99-108 (1991).
- C. Saint-Flour, E. Papirer. "Gas-solid chromatography. A method of measuring surface free energy characteristics of short glass fibres". *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 221, 337-341 (1982).
- J. Schultz, L. Laville, C. Martin. "Propriétés de surface des fibres de carbone déterminées par chromatographie gazeuse inverse". *J. Chim. Phys.* 84, 231-237 (1987).
- M.C. Bautista, J. Rubio, J.L. Oteo. "Influencia de las características de las superficies de fibras de sílice-alumina en las propiedades mecánicas de composites". *Proc. I. Congreso Materiales Compuestos*. Ed. Miravete. Sevilla 1995.
- V. Gutmann. "The donor-acceptor approach to molecular interactions". Ed. Plenum Press. New York. 1978. Cap. 2 Pp 17-34.
- F.L. Riddle, F.M. Fowkes. "Spectral shifts in acid-base chemistry. 1. Van der Waals contributions to acceptor numbers". *J. Chem. Soc.* 112, 3259-3264 (1990).
- E. Papirer. "Characterization of fibres and fillers for composite materials using inverse gas chromatography". *Proc. International Conference on Composite Interfaces*. ICCI. May. 1986. H. Ishida and J.L. Koenig Eds. Cleveland. Ohio. Pp 203-213.
- M.M. Chechimi, E. Pigois-Landureau. "Determination of acid-base properties of solid materials by inverse gas chromatography at infinite dilution". *J. Mater. Chem.* 4 (5), 741-745 (1994).
- I. Ulken, H.P. Schreiber. "The role of interactions at interfaces on glass-fibre reinforced composites". *Comp. Interf.* 2(4), 253-263 (1994).
- G. Ligner, M. Sidqi, J. Jagiello, H. Balard, E. Papirer. "Characterization of specific interactions capacity of solid surfaces by adsorption of alkanes and alkenes". *Chromatographia*, 29 (1/2), 35-38 (1990).
- M. Sidqi, H. Balard, E. Papirer, A. Tvel, H. Hommel, A.P. Legrad. "Study of modified silicas by inverse gas chromatography. Influence of chain length on the conformation of n-alcohols grafted on a pyrogenic silica". *Chromatographia*, 27 (7/8), 311-315 (1989).
- J. Rubio. "Adsorción de vapores orgánicos en superficies vítreas originales y modificadas". Tesis Doc. U. Complutense. Madrid 1987.
- F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo. "Surface characterization of SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> glasses by gas-solid adsorption". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* 31 (7), 329-334 (1992).
- F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo. "An experimental technique for determining adsorption isotherms on porous solids using gas chromatography". *Proc. IUPAC Symposium on Characterization of Porous Solids*. Alicante. España. 1990. Pp 211-213.
- F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo. "Energy distribution functions on silicoborate glasses". Enviado a *Colloids and Surfaces*.
- B. Bilinski. "The changes in surface free energy and surface heterogeneity of controlled-porosity glasses". *Colloid and Surfaces*. 84, 265-272 (1994).



# Cerámica y Vidrio

## TARIFAS PUBLICITARIAS

### ◆ COLOR

Contraportada .....	125.000
Interior de portada .....	125.000
Interior de contraportada .....	100.000
Página .....	90.000
1/2 página .....	65.000

### ◆ BLANCO Y NEGRO

Página .....	70.000
1/2 página .....	50.000
1/4 página .....	35.000

### ◆ BICOLOR

Página .....	70.000
1/2 página .....	55.000

### ◆ TARIFAS DIRECTORIO

Anual .....	30.000
-------------	--------

### ◆ ENCARTE

Simple .....	140.000
Doble .....	200.000

## CARACTERISTICAS

Periodicidad .....	Bimestral
Número de ediciones .....	Seis al año
Sistema de impresión .....	Offset
Número de páginas .....	Variable
Tamaño de página .....	297x210 mm.
Tamaño de mancha .....	260x180 mm.
Número de columna .....	Dos y tres
Ancho de columna .....	85 mm. y 54 mm.
Admite fotolitos a márgenes perdidas.	
Fotolitos .....	Por cuenta del cliente

## ORDEN DE PUBLICIDAD

Sírvanse publicar en la revista las siguientes inserciones:

Número de inserciones .....	
Meses de publicación .....	
Espacio .....	
Tipo de inserción .....	
Precio por inserción .....	
Importe total del contrato .....	
Por orden y a cuenta de la empresa .....	
Con domicilio en .....	
Localidad .....	
Teléfono .....	
Provincia .....	
Con la forma de pago .....	
Firmado por .....	
Cargo .....	

## ADVERTISING RATES

### ◆ COLOUR

Back cover .....	125.000 ptas.
Inside front cover .....	125.000 ptas.
Inside back cover .....	100.000 ptas.
Page .....	90.000 ptas.
1/2 page .....	65.000 ptas.

### ◆ BLACK & WHITE

Page .....	70.000 ptas.
1/2 page .....	50.000 ptas.
1/4 page .....	35.000 ptas.

### ◆ TWO COLOURS

Page .....	70.000 ptas.
1/2 page .....	55.000 ptas.

### ◆ DIRECTORY RATES

Annual .....	30.000 ptas.
--------------	--------------

### ◆ INSERT

Single .....	140.000 ptas.
Double .....	200.000 ptas.

## CHARACTERISTICS

Frequency .....	Bimonthly
Number of issues .....	Six per year
Printing system .....	Offset
Number of pages .....	Variable
Page size .....	297 x 210 mm.
Spot size .....	260 x 180 mm.
Number of columns .....	Two and three
Column width .....	85 mm. and 54 mm.
Admits films with free margins.	
Film .....	Charged to client

## ADVERTISING ORDER

Please fill the following data:

Number of insertions .....	
Months of publication .....	
Space .....	
Kind of insertion .....	
Price per insertion .....	
Total amount of contract .....	
By order and charged to .....	
Address .....	
City .....	
Phone number .....	
Province .....	
Terms of payment .....	
Signed .....	
Position .....	