

丙三醇浓溶液 T_g 附近协同松弛的量热研究

高 才¹, 王铁军¹, 周国燕², 华泽钊²

(1. 合肥工业大学机械与汽车工程学院, 合肥 230009; 2. 上海理工大学低温生物研究所, 上海 200093)

摘要 利用差示扫描量热法测量了丙三醇水溶液 T_g 前后的比热容. 通过曲线拟合获得 AGF 模型参数. 研究表明, 该模型很好地预测了 ($T_g + 20$ K) 以下体系的结构松弛时间. 协同重排活化能 ($\Delta\mu'$) 和协同重排域尺寸 (z^*) 的分析结果表明, 只有选择比聚合物大得多的某一协同重排位形数, 用 AGF 方法得到的 z^* 才具有物理意义. 作为材料常数的 $\Delta\mu'$ 随体系水含量的增加而逐渐降低. 用 Donth 方法得到的丙三醇水溶液的协同重排域长度尺度 (ξ_{CRR}) 随着水含量的增加逐渐降低, 且其变化趋势可与 $\Delta\mu'$ 的分析结果相符. 但用 AGF 方法和 Donth 方法得到的协同重排域尺寸不能统一.

关键词 协同松弛; 丙三醇; 水溶液; 差示扫描量热法

中图分类号 O642.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)06-1139-04

Adam 等^[1] 的结构松弛理论 (AG 理论) 首次提出了协同重排域 (CRR) 的概念. 与一些纯现象学的描述^[2] 相比, AG 模型参数具有相对明确的物理意义. 为了描述结构松弛的非线性性质, Hodge^[3] 对 AG 模型做了改进, 称为 AGF 模型, 其松弛时间的表达如下:

$$\tau(T, T_f) = \tau_0 \exp\left[\frac{D}{T(1 - T_2/T_f)}\right] \quad (1)$$

式中, T 是热力学温度 (K); T_f 是表征结构状态的假想温度^[4]; τ_0 是指前因子; T_2 表示位形熵为零时的温度; D 是 AGF 模型常数, 具有温度的量纲:

$$D = \frac{N_A s_c^* \Delta\mu}{k_B C} \quad (2)$$

式中, N_A 为 Avogadro 常数; k_B 为 Boltzmann 常数; $\Delta\mu$ 为阻止单体 (链段或分子) 协同重排的能量势垒; s_c^* 为与温度无关的临界熵, $s_c^* = k_B \ln W^*$, W^* 为位形数^[1]; C 为温度 T_2 时的位形热容. 如用 $S_c(T)$ 表示宏观位形熵, 则 CRR 内链段或分子的数目 $z^*(T)$ 可表示如下:

$$z^*(T) = \frac{N_A s_c^*}{S_c(T)} \quad (3)$$

Boltzmann 迭加原理^[5] 建立了假想温度和 DSC 升降温速率的关系, 据此可利用曲线拟合确定式 (1) 中的模型参数^[2,3]. 该模型在描述聚合物的协同松弛上获得很大的成功^[6-10]. 但迄今为止, 尚未发现利用 AGF 模型描述小分子氢键液体协同松弛的相关报道.

本文选择丙三醇的几种高浓度水溶液, 考察了氢键分子液体内部的协同松弛行为.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

采用配备 Cryo Fill™ 液氮冷却系统的 Pyris-Diamond DSC (美国 Perkin-Elmer 公司). 按文献 [11] 的方法标定. 将分析纯丙三醇试剂 (上海生化试剂有限公司) 用二次蒸馏水按质量分数 60%, 70%, 80%, 90% 和 100% 分别配制成 5 种溶液 (分别用 G60, G70, G80, G90 和 G100 表示). 试样量 5 ~ 8 mg (精确到 ± 0.01 mg).

收稿日期: 2006-08-25.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 50436030, 50676063) 和安徽省自然科学基金 (批准号: 070414163) 资助.

联系人简介: 高 才 (1974 年出生), 男, 博士, 副教授, 主要从事溶液热化学研究. E-mail: gao_cai@hotmail.com

1.2 实验过程

将样品从室温骤冷至 200 K, 以 20 K/min 的速度降至 118 K, 等温 1 min 后, 以 20 K/min 升温到 218 K, 恒温 1 min. 取与盛装样品相同质量的空皿 (± 0.01 mg), 骤冷至 118 K, 按与分析样品相同的温度程序获得基线热流. 用两线法计算样品比热容, 在 $(T_g - 40 \text{ K}) \sim (T_g - 20 \text{ K})$ 和 $(T_g + 20 \text{ K}) \sim (T_g + 40 \text{ K})$ 的温度范围内获得比热容随温度变化的线性表达. 每种溶液分析 5 个平行样并进行误差分析.

2 结果与讨论

2.1 玻璃化转变温度和曲线拟合结果

图 1 给出丙三醇水溶液 (G80) 玻璃化转变前后的比热容. 在玻璃化转变区域, 焓曲线有较明显的斜率变化. 在进行结构松弛分析时, 常将液态焓曲线和玻璃态焓曲线交点取为 T_g (极限假想温度)^[2]. 降温过程中, 通常将液体结构松弛时间 100 s 规定为体系转变为玻璃态^[12]. 将结构松弛时间为 100 s 时对应的温度和极限假想温度进行对照 (表 1). 由表 1 可见, 除 G90 外, 两种方法获得的 T_g 非常接近. 计算结果表明, 曲线拟合结果对初始值和温度区间的选取方式很敏感. 如将拟合区间扩大到远离玻璃化转变区的平衡液态区, 则不论初始值选取方式如何, 拟合误差均较大. 而在 T_g 附近, 只要参数的初始值选取方式恰当, 即可得到理想的结果. 随着溶液浓度的变化, AGF 模型参数表现出有规律的变化, 即 D , T_2 和 $-\ln\tau_0$ 均随溶液浓度的升高而增大.

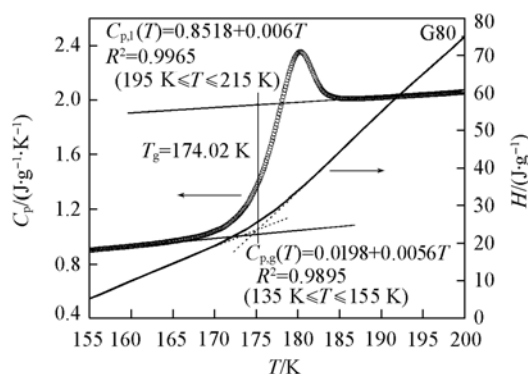


Fig. 1 Specific heat capacity of G80 as a function of temperature near T_g

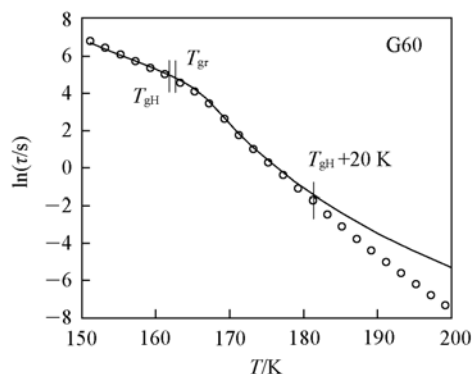


Fig. 2 Relaxation time near T_g (open circles) and the reproduction of AGF model (solid line)

Table 1 T_g and best fits of AGF model parameters

Solution	$(T_{gH}^a \pm 0.5)/K$	$(T_{gT}^b \pm 1)/K$	$10^{-3} D/K$	T_2/K	$-\ln(\tau_0/s)$	$\beta (\pm 0.01)$
G60	162.1	163.3	1.151 ± 0.023	116.17 ± 0.24	19.53 ± 0.15	0.44
G70	168.0	168.5	1.393 ± 0.019	122.01 ± 0.67	25.30 ± 0.07	0.43
G80	174.0	173.0	1.652 ± 0.006	124.38 ± 0.33	28.12 ± 0.72	0.45
G90	180.5	175.1	1.935 ± 0.011	125.50 ± 0.20	31.44 ± 0.20	0.48
G100	191.4 ^c	192.2	2.250 ± 0.027	136.32 ± 0.66	36.28 ± 0.53	0.52

a. Obtained by using enthalpy extrapolation; b. corresponding to $\tau = 100$ s; c. the value given in literature [2] is 190 K.

为考察 AGF 模型的适用温区, 将表 1 中模型参数用于 G60 体系松弛时间^[13]的重现 (见图 2, 余者类似未在文中给出). 显然, 模型可以很好地预测丙三醇水溶液 T_g 及其以下的结构松弛时间, 而在比 T_g 高约 20 K 时, 模型预测曲线和体系的结构松弛时间发生明显偏离.

2.2 AGF 方法确定协同松弛参数

式(1)是基于“位形热容是双曲类型”的假设得出的^[3]. 据此, 可得协同重排活化能 $\Delta\mu'$ (kJ/mol):

$$\Delta\mu' = \frac{Dk_B\Delta C_p(T_g)T_gM_s}{s_c^*T_2} \quad (4)$$

式中, M_s 为混合物的当量摩尔质量 (g/mol). Adam 等^[1]认为协同重排有重排前和重排后两个位形态, 故 $s_c^* = k_B \ln 2 = 0.956 \times 10^{-23}$ [J/(molecule · K)], 且可认为是与液体种类无关的常量. Hodge^[6]针对一些聚合物, 认为 W^* 可取为 2 或 2³, 并得到了合理的结果. Russell 等^[10]的观测结果也证实了这种猜测.

Johari^[7]对 Adam 等^[1]提出的“所有液体的 s_c^* 均为 $k_B \ln 2$ ”提出质疑, 认为 s_c^* 也是一个与液体种类有关的量, 因而不能由式(4)确定 $\Delta\mu'$, 而是给出如下公式:

$$\Delta\mu' = RD \quad (5)$$

式中, R 是摩尔气体常数, D 是 VTF 方程^[6]中的经验参数. 将式(1)中的 T_f 用 T 取代, 即为 VTF 方程. 由于 $\Delta\mu'$ 是与温度无关的量, 而 T 和 T_f 只有在 T_g 以下才有明显的偏离^[13], 故在计算 $\Delta\mu'$ 时, 式(5)中的 D 可等同于式(1)中的 D . 两种方法计算得到的 $\Delta\mu'$ 列于表 2 中.

Table 2 $\Delta\mu'$ of glycerol aqueous solutions for different W^* values

Solution	$\Delta\mu' / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			Solution	$\Delta\mu' / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	$W^* = 2$	$W^* = 8$	RD		$W^* = 2$	$W^* = 8$	RD
G60	78.7	26.2	9.57	G90	237.7	79.2	16.09
G70	105.4	35.1	11.58	G100	383.7	127.9	18.71
G80	155.1	51.7	13.73 ^a				

* The value given in literature [7] is 20.6 kJ/mol.

虽然结果相差很大, 但却表明了相同的变化趋势, 即对于丙三醇水溶液而言, 浓度越高, 作为材料常数的 $\Delta\mu'$ 也越大. 表明体系中水含量的增加能降低协同重排的势垒, 从而使结构松弛过程更容易进行. 体系在 T_g 下的 CRR 尺寸按下式求出^[6]:

$$z^*(T_g) = \frac{s_c^* N_A}{S_c(T_g)} = \frac{R \ln(W^*)}{C(1 - T_2/T_g)} \quad (6)$$

如取 $W^* = 2$, 则可得 G60, G70, G80, G90 和 G100 的 $z^*(T_g)$ 分别为 0.43, 0.40, 0.31, 0.22 和 0.17, 即协同重排域中还不到一个分子, 即使取 $W^* = 8$, 对于 G100 而言, $z^*(T_g)$ 也只有 0.51. 这显然不合理, 也表明在表 2 中取 $W^* = 2$ 或 8 时计算得到的 $\Delta\mu'$ 存在问题. Johari^[7]根据 VTF 方程和 AG 方程的相似性给出:

$$z^*(T) = \frac{T}{T - T_0} \approx \frac{T}{T - T_2} = \frac{1}{1 - T_2/T} \quad (7)$$

式中, T_0 表示 VTF 温度. 此式在 $T \rightarrow T_2$ 和 $T \rightarrow \infty$ 两种极限状态下均具合理性, 表 3 给出利用此式得出的几种溶液在 T_g 处的 z^* . 如将这些结果代入式(6), 可计算出各自的 W^* . 显然, 这里的 W^* 要比聚合物的高出许多. 由表 3 可以看出, 几种溶液的 z^* 差别并不大. 对于丙三醇水溶液而言, 由于体系中存在两种分子, 故 z^* 不具有明确的物理意义, 也看不出混合体系 CRR 体积的变化情况, 说明用 AGF 理论研究混合体系的 CRR 时存在局限性.

Table 3 z^* and $\ln W^*$ calculated with Johari's method

Solution	$z^*(T_g)$	$\ln W^*$
G60	3.53	5.70
G70	3.65	6.31
G80	3.51	7.83
G90	3.24	10.06
G100	3.47 ^a	14.21

* The value given in literature [7] is 3.2.

2.3 Donth 方法确定协同松弛参数

另一种估算 CRR 尺寸的方法由 Donth^[14]基于热力学温度波动理论提出:

$$V_{\text{CRR}} = \xi_{\text{CRR}}^3 \approx \frac{k_B T_g^2 \Delta C_p(T_g)}{C_p^2 \rho \delta T^2} \quad (8)$$

式中, V_{CRR} 为 T_g 温度下 CRR 体积; ξ_{CRR} 为特征长度; \bar{C}_p 为 T_g 处液态和玻璃态比热的平均值, ρ 为密度, δT 为 CRR 的平均温度波动. 对于升温过程, $\delta T = \Delta T/2.5$, 其中 ΔT 可由 DSC 比热容数据确定^[14]. 结果表明, 随着体系中水含量的增加, ξ_{CRR} 是逐渐降低的(由 G100 的 3.01 nm 递减至 G60 的 2.06 nm), 即协同重排域的体积逐渐减小. 显然, 较小的 CRR 应对应较小的协同重排活化能, 这与上述 $\Delta\mu'$ 的分析结果吻合. 利用式(8)可计算出 G100 在 T_g 处的 CRR 中包含约 583 个分子, 而表 3 中 z^* 只有 3.47. 虽然 Hempel 等^[15]对式(8)的误差进行了说明, 但显然这两种方法得到的结果不能统一. Tracht 等^[16]提出用四维核磁共振(4D-NMR)方法确定协同运动长度尺度. Reinsberg 等^[17]利用此方法研究了丙三醇在 T_g 以上的 CRR 尺寸, 如果将其结果外推至 191 K, 则可得 ξ_{CRR} 约为 3 nm, 与 Donth 等^[14]的方法分析得到的结果非常一致. 从表 2 可看出, 虽然较低浓度的 3 种溶液的 β 差别并不明显,

但总的趋势还是随着体系中水含量的增加而降低,即松弛时间的分布宽度逐渐增加. Cowie 等^[18]关于相容二元体系结构松弛的研究结果表明,松弛时间分布宽度增加,对应的是 $\xi_{\text{CRR}}(T_g)$ 逐渐降低,本文的分析结果也印证了这一规律. AGF 理论成功地预测了 T_g 及其以下的松弛时间,但在协同重排域的描述上,与 Donth 以及 4D-NMR 方法获得的结果却产生了很大差别.

参 考 文 献

- [1] Adam G. , Gibbs J. H. . J. Chem. Phys. [J] , 1965 , **43** : 139—146
 [2] Hodge I. M. . J. Non-Cryst. Solids [J] , 1994 , **169** : 211—266
 [3] Hodge I. M. . Macromolecules [J] , 1987 , **20** : 2897—2908
 [4] Tool A. Q. . J. Am. Ceram. Soc. [J] , 1946 , **29** : 240—253
 [5] Debotl M. A. , Easteal A. J. , Macedo P. B. , *et al.* . J. Am. Ceram. Soc. [J] , 1976 , **59** : 16—21
 [6] Hodge I. M. . J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. [J] , 1997 , **102** : 195—205
 [7] Johari G. P. . J. Chem. Phys. [J] , 2000 , **112** : 8958—8969
 [8] Yamamuro O. , Tsukushi I. , Lindqvist A. , *et al.* . J. Phys. Chem. B [J] , 1998 , **102** : 1605—1609
 [9] Ngai K. L. . J. Phys. Chem. B [J] , 1999 , **103** : 5895—5902
 [10] Vidal Russell E. , Israeloff N. E. . Nature [J] , 2000 , **408** : 695—698
 [11] Gao C. , Zhou G. Y. , Xu Y. , *et al.* . Thermochim. Acta [J] , 2005 , **435** : 38—43
 [12] Angell C. A. . J. Non-Cryst. Solids [J] , 1985 , **73** : 1—17
 [13] GAO Cai (高才) , ZHOU Guo-Yan (周国燕) . Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报) [J] , 2005 , **21** (8) : 909—914
 [14] Donth E. . J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. [J] , 1996 , **34** : 2881—2892
 [15] Hempel E. , Huwe A. , Otto K. , *et al.* . Thermochim. Acta [J] , 1999 , **337** : 163—168
 [16] Tracht U. , Wilhelm M. , Heuer A. , *et al.* . Phys. Rev. Lett. [J] , 1998 , **81** : 2727—2730
 [17] Reinsberg S. A. , Qiu X. H. , Wilhelm M. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J] , 2001 , **114** : 7299—7302
 [18] Cowie J. M. G. , Harris S. , Gómez Ribelles J. L. , *et al.* . Macromolecules [J] , 1999 , **32** : 4430—4438

Calorimetric Studies on Cooperative Relaxation Near T_g for a Series of Glycerol Aqueous Solutions with High Concentrations

GAO Cai^{1*} , WANG Tie-Jun¹ , ZHOU Guo-Yan² , HUA Ze-Zhao²

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Institute of Cryobiology, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract In order to examine the validity of entropically based nonlinear Adam-Gibbs equation (AGF) on the describing of cooperative relaxation of H-bond molecular liquid, differential scanning calorimetry (DSC) was employed to obtain the specific heat capacities of glycerol aqueous solutions in the temperature range of 118—218 K. Curve fitting technology was used to obtain the AGF model parameters. The results indicate that AGF formula can be used to predict the relaxation time below ($T_g + 20$ K). The temperature-invariant activation energies ($\Delta\mu'$) and the sizes of cooperatively rearranging region (z^*) were analyzed *via* AGF model and Johari's method. Physically reasonable z^* can only be obtained when larger values of configuration numbers (W^*) were chosen. The values of $\Delta\mu'$ decreased with increasing water content in the glass. The length scales of the cooperative rearranging region (ξ_{CRR}) were also estimated from the temperature fluctuation theory proposed by Donth. It was found that the ξ_{CRR} decreased from 3.01 to 2.06 nm when the fraction of glycerol decreased from 1 to 0.6 in the solutions. The values of z^* obtained by using Johari's methods is 3.47 for glycerol, which is significantly less than the number of molecules estimated by Donth's method (583) in the CRR.

Keywords Cooperative relaxation; Glycerol; Aqueous solution; Differential scanning calorimetry

(Ed. : S, I)