

## 丙三醇水溶液玻璃结构松弛现象学研究\*

高 才<sup>1</sup>      周国燕<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>中原工学院能源与环境工程系, 郑州 450007; <sup>2</sup>上海理工大学低温医学与食品冷冻研究所, 上海 200093)

**摘要** 为了考察水含量对丙三醇水溶液玻璃体结构松弛行为的影响,利用差示扫描量热法(DSC)测量了五种高浓度丙三醇水溶液的玻璃化转变温度和玻璃化转变区域的比热容,利用 TNM 模型进行了结构松弛的现象学分析. 松弛时间的分析结果表明,水溶液玻璃中水含量越高,则松弛过程越快. TNM 模型的计算结果表明,随着水含量的增加,玻璃体系的结构松弛活化能和非指数参数都有逐渐降低的趋势,而非线性参数和指前因子逐渐增加.

**关键词:** 结构松弛, 丙三醇, 水溶液, 差示扫描量热法

**中图分类号:** O642.3, O645.16

玻璃态是热力学上的非平衡态,会经历自发地向平衡态的结构松弛过程. 在微观结构发生结构重排的同时,一些宏观物理量(焓、熵、体积、折射率、电导率等)也发生连续的变化. 尽管对于玻璃的研究开展得比较广泛,但关于玻璃的结构和转变动力学方面,仍有许多难以解释的现象<sup>[1]</sup>. 虽然目前尚未建立确切的玻璃体结构松弛理论,但一些现象学模型<sup>[2-3]</sup>却可以描述这一过程. 现象学模型描述的是特定性质的变化规律,本身并不提供对实验现象的理论解释,但由于它能很好地描述实验现象,因此往往是理论研究的出发点.

药品冷冻干燥和生物体低温保存技术的发展,促使人们研究水溶液玻璃<sup>[4]</sup>. 丙三醇具有很强的玻璃形成能力,常用于细胞和胚胎的玻璃化保存<sup>[5]</sup>. 有关丙三醇水溶液玻璃的研究,多是考察玻璃化转变温度与浓度的关系以及溶液中的成核和冰晶生长性质<sup>[6-10]</sup>,而很少涉及其结构松弛过程<sup>[11]</sup>. 尽管在非晶态物理学、溶液热化学等领域,偶尔能见到关于醇类玻璃化转变和结构松弛的相关报道,但考察对象多是单组分的醇类<sup>[12-15]</sup>,尚未见到关于其水溶液结构松弛的相关报道. 本文利用差示扫描量热法(DSC),选择五种高浓度丙三醇水溶液,尝试考察水含量对结构松弛的影响. 选择高浓度的目的是排除冰晶的出现对玻璃化转变和结构松弛行为的影响<sup>[16]</sup>.

### 1 结构松弛的现象学描述

描述结构松弛的现象学模型有多种<sup>[2-3]</sup>,本文选择最常用的 TNM(Tool-Narayanaswamy-Moynihan)模型作为分析的依据. 结构松弛过程具有非指数和非线性特征. 其中非指数性质用方程(1)所示的 KWW(Kohlrausch-Williams-Watts)函数描述<sup>[17]</sup>,

$$\phi(t)=f(t, \tau_0)=\exp(-\xi^\beta)=\exp\left(-\left(\int_0^t \frac{dt}{\tau_0(t)}\right)^\beta\right) \quad (1)$$

式中  $\phi(t)$  为松弛函数;  $\xi$  是约化时间;  $\tau_0$  是特征松弛时间;  $\beta$  用于表征松弛时间分布宽度,  $0 \leq \beta \leq 1$ . 非线性特征指结构松弛时间不仅仅是温度的函数,还和体系的平均结构状态有关. Tool<sup>[18]</sup>引入假想温度(用  $T_f$  表示)概念,用于表征体系的结构状态. 作为 Tool 理论的发展, Narayanaswamy<sup>[19-20]</sup>和 Moynihan<sup>[21]</sup>等给出了 TNM 模型结构松弛时间的数学表达式,

$$\tau_0(T_a, T_f)=A \exp\left[\frac{x\Delta H^*}{RT_a} + \frac{(1-x)\Delta H^*}{RT_f(t)}\right] \quad (2)$$

其中  $A$  为指前因子;  $\Delta H^*$  为松弛活化焓;  $R$  为气体常数;  $T_a$  为退火温度;  $x(0 \leq x \leq 1)$  是非线性参数,将式中的松弛时间分为依赖于温度( $T_a$ )和依赖于结构( $T_f$ )的两部分. 结构松弛的描述是根据假想温度对时间的依赖实现的,而  $T$  和  $T_f$  的差异就表征了已经发生焓松弛的系统和平行系统之间的差异. 用比热容数据定义的假想温度按下式给出<sup>[22]</sup>:

2004-12-27 收到初稿, 2005-03-14 收到修改稿. 联系人:高 才(E-mail: gao\_cai@hotmail.com; Tel: 0371-67606498). \*河南省重点学科基金, 中原工学院青年学术骨干启动资金和国家自然科学基金(50206013)资助项目

$$\int_{T_f}^{T^*} (C_{p,l} - C_{p,g}) dT' = \int_{T_f}^{T^*} (C_p - C_{p,g}) dT' \quad (3)$$

其中  $C_p$  是实验测得的比热容数据;  $C_{p,g}$  为玻璃态的比热容,  $C_{p,l}$  为液态的比热容, 二者均假定只是温度的线性函数;  $T'$  是积分变量,  $T^*$  为计算选择的参照温度(比玻璃化转变温度高). 无量纲比热容由下式给出<sup>[2]</sup>:

$$C_p^N = \frac{dT_f}{dT} \Big|_T = \frac{(C_p - C_{p,g}) \Big|_T}{(C_{p,l} - C_{p,g}) \Big|_{T_f}} \quad (4)$$

式中竖杠标明数值是在哪个温度下求取, 其中  $T_f$  按下式计算,

$$H(T_2) - H(T) = \int_T^{T_f} C_{p,g}(T') dT' + \int_{T_f}^{T_2} C_{p,l}(T') dT' \quad (5)$$

式中  $H(T)$  为该温度对应的焓值,  $T_2$  是玻璃化转变温度以上的某一温度.

据玻尔兹曼迭加原理, 假想温度对升降温速率  $q$  的依赖关系由下式给出<sup>[3]</sup>:

$$T_f(T) = T_0 + \int_{T_0}^T dT' \left\{ 1 - \exp \left[ \int_{T'}^T \left( \frac{dT''}{q\tau_0} \right)^\beta \right] \right\} \quad (6)$$

式中  $T_0$  是远高于玻璃化转变温度的任选温度,  $T'$  和  $T''$  为积分变量. 对于 DSC 升温 and 降温实验, 可以看成是在一系列连续的小的温度区间内, 一个温度突变后紧跟一个等温过程. 这样, 方程(6)可写成便于计算的形式:

$$T_{f,n} = T_0 + \sum_{j=1}^n \Delta T_j \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \sum_{k=j}^n \frac{\Delta T_k}{q_k \tau_{0,k}} \right)^\beta \right] \right\} \quad (7)$$

其中  $\Delta T_k$  为温度跨度, 通常取 1 K;  $j, n, k$  代表数值积分的离散点;  $q_k$  是 DSC 实验采用的升温或降温速率;  $\tau_{0,k}$  由方程(2)确定, 可写成如下形式:

$$\tau_{0,k} = A \exp \left[ \frac{\Delta H^*}{R} \left( \frac{x}{T_k} + \frac{1-x}{T_{f,k-1}} \right) \right] \quad (8)$$

其中下标  $k$  与方程(7)中相同. 在利用 DSC 测得的比热容数据按(5)式确定  $T$  和  $T_f$  的关系后, 可利用非线性曲线拟合技术求解方程(7)和(8), 获得 TNM 模型参数<sup>[2-3]</sup>. 本文的做法是先以无量纲比热容为优化目标进行非线性最小二乘拟合, 得到方程(7)中的  $\beta$  (步长取 0.01) 和  $\tau_{0,k}$ , 然后对方程(8)再做一次拟合, 确定另外三个未知参数.

## 2 实验

丙三醇为分析纯试剂(上海生化试剂有限公司), 用二次蒸馏水按质量分数浓度配制成 60%、70%、80%、90%、100% 五种浓度, 文中分别标为 G60、G70、

G80、G90、G100. 差示扫描量热仪采用 DSC-Pyris Diamond (Perkin-Elme). 温度标定采用环戊烷(纯度 > 99.9%) 的晶-晶转变点 (-135.06 °C, 降温) 和纯水(二次蒸馏) 的熔点 (0 °C, 升温) 进行两点标定; 热焓标定采用纯水(二次蒸馏) 的融化潜热 (333.88 J·g<sup>-1</sup>) 进行单点标定. 标定速率 10 K·min<sup>-1</sup>. 冲洗气体为高纯度氦气(纯度 > 99.999%), 流量 25 mL·min<sup>-1</sup> 并保持不变. 样品皿为标准液体皿, 参比侧放与样品皿相同的空皿. 实验中取试样量 4~5 mg (精确到 ±0.01 mg), 置于样品皿中央. 温度变化程序为: 先将样品从室温以 10 K·min<sup>-1</sup> 降到 -150 °C, 热流平衡后归零, 然后以 10 K·min<sup>-1</sup> 升温测量玻璃化转变温度和比热. 每个样品重复三次. 比热计算采用 Perkin-Elmer 的比热分析软件.

## 3 结果与讨论

### 3.1 玻璃化转变

玻璃化转变过程在 DSC 比热容曲线上表现为比热容的跃迁, 如图 1 所示.

选择转变台阶上的哪一点读取玻璃化转变温度, 需要根据具体的情况确定. 在进行结构松弛现象的研究中, 通常选择极限假想温度(材料未发生结构松弛时的假想温度) 作为玻璃化转变温度<sup>[3]</sup>. 表 1 给出五种溶液玻璃化转变温度的测量结果.

显然, 由于水的增塑作用, 体系的玻璃化转变温度随水含量的增加而降低. 图 1 中玻璃化转变前后线性变化的比热容用于计算不同温度下的假想温度. 按照方程(5) 计算出的不同温度下的假想温度在

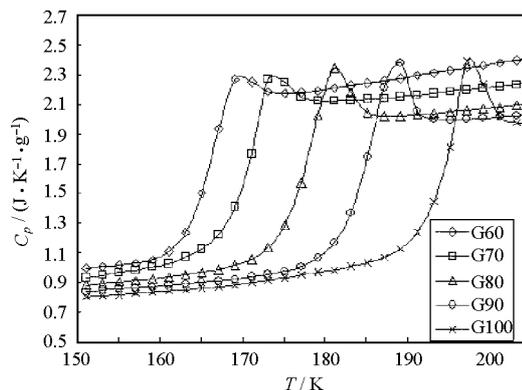


图 1 DSC 测得的五种丙三醇水溶液玻璃化转变区域比热容与温度之间的关系

Fig.1 Temperature dependence of specific heat capacities of five glycerol solutions in glass transition regions measured by DSC

表 1 五种丙三醇水溶液的玻璃化转变温度

Table 1 Glass transition temperatures of five glycerol aqueous glasses

Sample	$T_g' / K$
G60	162.1(2)
G70	168.3(2)
G80	174.0(2)
G90	181.5(2)
G100	191.4(2)*

\*The  $T_g'$  given in literature [3] is 190 K.

图 2 中给出。

显然,在玻璃化转变温度以上(热力学平衡态),体系的假想温度就是热力学温度;当体系进入玻璃态(热力学非平衡态),图中曲线发生了明显转折,假想温度开始和热力学温度发生偏离,而且几乎不随温度的变化而变化(水平直线)。

### 3.2 结构松弛时间

利用图 2 中的假想温度与温度的关系计算出的五种丙三醇水溶液的结构松弛时间如图 3 所示。在玻璃化转变温度以上,结构状态与温度几乎同步变化,在实验时间尺度内几乎观察不到延迟现象。但当温度降低到玻璃化转变区域,液体内部结构的变化不能跟上温度变化的速率,而是有所延迟,延迟时间就是结构松弛时间。可以看出,体系水含量的变化对结构松弛时间的影响是显著的。在相同温度下,随溶液浓度的增加,松弛时间的总体趋势是增加的。而且,在玻璃化转变温度以下,纯组分的丙三醇结构松弛时间随温度的变化要比其水溶液剧烈得多。由于结构松弛时间不仅是温度的函数,而且还是结构状态的函数,因此结构松弛时间变化规律也可以从这

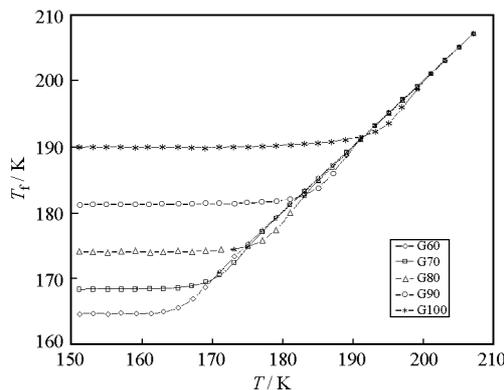


图 2 五种丙三醇水溶液假想温度与温度的关系

Fig.2 Temperature dependence of fictive temperatures ( $T_f$ ) of five glycerol solutions

The samples were first cooled to 118 K at  $10 K \cdot \text{min}^{-1}$  and reheated at the same rate.

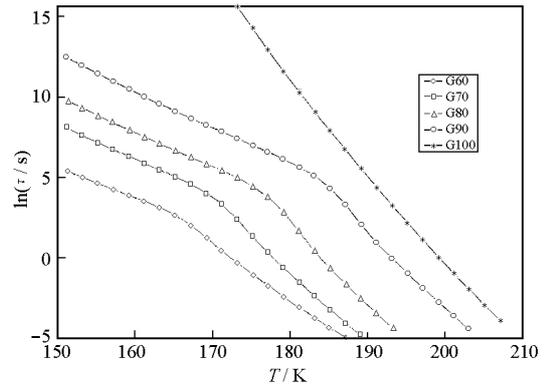


图 3 五种丙三醇水溶液不同温度下的结构松弛时间

Fig.3 Temperature dependence of the structure relaxation times of five glycerole solutions

$\tau$  is the relaxation time.

两方面解释。由于水含量的增加降低了玻璃化转变温度,因此在相同的温度下,水含量越高,则松弛过程越快。为了考察结构状态对松弛时间的影响,要排除玻璃化转变温度( $T_g$ )变化的影响。图 4 中给出以  $T_g - T$  ( $T_g$  取表 1 中的值)为横坐标的结构松弛时间。

可以看出,排除玻璃化转变温度变化的影响,结构松弛时间仍是随水含量的增加而降低。而且还可以看出,在玻璃化转变温度以下,松弛时间的对数与  $T_g - T$  的关系是线性的。因而可以判定,体系结构松弛时间的变化不仅是水的增塑作用造成的,还与玻璃体结构重排域中重排单元的变化有关,即水含量的增加使得结构重排更容易实现。有研究表明,结构松弛过程会降低反玻璃化温度,从而在复温过程中需要更大的复温速率才能避免再结晶<sup>[1]</sup>。因此,对于玻璃化低温保存而言,结构松弛过程越慢越好。根据

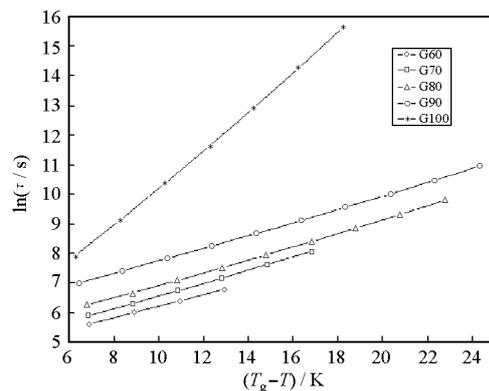


图 4 丙三醇水溶液在相同  $T_g - T$  下的松弛时间

Fig.4 Structure relaxation time of glycerol aqueous glasses at the same  $T_g - T$

$T_g$  is the glass transition temperature.

表 2 五种丙三醇水溶液玻璃的 TNM 模型参数

Table 2 TNM parameters of five glycerol solutions

Solution	$10^{-3}(-\Delta H^*/R)_{\text{fit}} / \text{K}^{\text{a}}$	$10^{-3}(-\Delta H^*/R)_{\text{exp}} / \text{K}^{\text{b}}$	$\beta$	$x$	$\ln A$
G60	10.78(2)	13(1)	0.44(1)	0.42 (2)	-62.5(4)
G70	14.17(1)	14(1)	0.43(1)	0.37 (1)	-80.2(1)
G80	16.39(4)	17(1)	0.45(1)	0.33 (1)	-89.2(3)
G90	17.44(9)	19(1)	0.48(1)	0.34 (1)	-90.3(5)
G100	20.67(4) <sup>c</sup>	23.8(4)	0.52(1) <sup>d</sup>	0.31 (1) <sup>e</sup>	-103.7(4)

<sup>a</sup> The subscript 'fit' indicates the value was obtained using curve-fitting method; <sup>b</sup> The subscript 'exp' indicates the value was obtained using cooling rate method; <sup>c</sup> The value given in literature[3] is  $26 \times 10^3 \text{ K}$ ; <sup>d</sup> The value given in literature[3] is 0.51;

<sup>e</sup> The value given in literature [3] is 0.29.

本文的计算结果,针对丙三醇水溶液,提高浓度有助于延缓结构松弛过程.

### 3.3 TNM 模型参数

利用 DSC 实验结果,拟合得到的 TNM 模型参数在表 2 中给出. 由于玻璃化转变温度和升降温速率有依赖关系,而松弛时间和结构松弛活化焓有式(2)的定量关系,因此通过单独改变扫描速率,考察玻璃化转变温度随扫描速率的变化就可求取松弛活化焓<sup>[3]</sup>. 实验结果也在表 2 中给出,以便和拟合结果相对照.

Moynihan<sup>[24]</sup>给出纯组分丙三醇的  $\Delta H^*/R$  为  $26 \times 10^3 \text{ K}$ ,比本文给出的结果要大. 文献[25]尽管没有直接给出的  $\Delta H^*/R$  值,但给出了丙三醇的脆度(用  $m$  表示)为 53,而玻璃化转变温度为 193 K. 由于脆度与结构松弛活化焓和玻璃化转变温度之间有如下关系<sup>[26]</sup>:

$$m = -\frac{\Delta H^*}{2.303 RT_g} \quad (9)$$

故可推算得到  $\Delta H^*/R$  值为  $23.56 \times 10^3 \text{ K}$ ,与我们由实验<sup>[23]</sup>获得的结果相当. 尽管用曲线拟合方法得到的结果比文献报道值要小,但在活化焓随水含量的变化趋势上,由实验获得的结果和用曲线拟合方法得到的结果是可以相互印证的,即随着玻璃中水含量的增加,结构松弛活化焓逐渐降低. 根据 Hodge<sup>[27]</sup>的分析,这些结果都要比简单的基元反应的活化焓大很多. 根据 Adam-Gibbs 理论<sup>[28]</sup>,结构松弛活化焓不仅与松弛单元的种类有关,而且还与参与特定的协同松弛的单元的数目有关. 因此,可以判定是许多松弛单元共享这一松弛活化焓. 结构松弛活化焓与玻璃中水含量的依变关系表明,随着水含量的增加,参加特定松弛过程的结构重排单元的尺寸减小了,也可能是参与特定结构重排过程的单元数减少.

非指数参数  $\beta$  是一个无量纲松弛参数,和松弛时间的分布宽度成反比. 对于简单的指数松弛,  $\beta=1$ ,而对于结构松弛,  $\beta$  小于 1.  $\beta$  越小,则松弛时间就分布得越宽. 从表 2 中可以看出,纯组分丙三醇的  $\beta$  要比其水溶液的  $\beta$  大. 在误差范围内, G60、G70、G80 的  $\beta$  相差并不大. 文献分析表明,小分子玻璃的  $\beta$  通常要大于聚合物的  $\beta$ . 例如, PMMA (Polymethyl methacrylate) 的  $\beta$  值为 0.35 ~ 0.43, PVC (Polyvinyl chloride) 的  $\beta$  值为 0.23, 而 LiCl 玻璃的  $\beta$  值为 0.68<sup>[3]</sup>. 对于聚合物而言,  $\beta$  还是参与特定松弛过程链段数的度量,即松弛协同度<sup>[29]</sup>. 参与同一松弛过程的链段数越多,则松弛的协同度就越大,松弛时间的分布宽度就越窄,松弛越均匀,对应的松弛活化焓也就越大. 对于本文的小分子玻璃形成系,松弛活化焓和  $\beta$  表现出的关系和聚合物有一定的相似性. 对于单组分丙三醇,尽管分子之间也是以氢键的形式相连,但由于组分单一,可以推断其松弛单元的种类也较少,因此表现出较大的  $\beta$  值. 而对于其水溶液,溶质-溶剂、溶剂-溶剂、溶质-溶质之间形成复杂的氢键网络结构,因而其松弛过程也应表现出较多的不均匀性,即对应的  $\beta$  值较小. 但对于 G60、G70、G80 三种溶液,  $\beta$  并无明显变化,说明当浓度低于 80% 时,浓度变化对松弛过程的均匀性影响不大.

非线性参数  $x$  表征了结构松弛体系的非线性程度.  $x=1$  表明结构松弛完全由系统的温度决定;  $x=0$  则表明结构松弛过程完全依赖于系统的结构状态. 从表 2 可以看出,非线性参数  $x$  随溶液浓度的增加是逐渐减小的. 这说明溶液的浓度越高,松弛过程对结构状态的依赖性就越强,松弛的非线性度就越强.

指前因子具有时间的量纲,尽管没有明确的物理意义,但根据方程(2),它可看成是体系温度无穷大时的结构松弛时间. 表 2 的结果表明,它是随着水

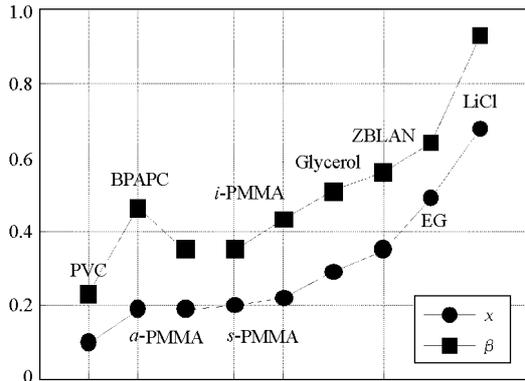


图 5 几种典型玻璃体结构松弛的非线性和非指数参数

Fig.5 Non-linear and non-exponential parameters of some typical glassy materials

PVC—polyvinyl chloride; BPAPC—bisphenol-A-poly-carbonate; PMMA—polymethyl methacrylate;  
ZBLAN— $53\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$ ;  
EG—ethylene glycol

含量的增加而增加的。

大量文献<sup>[27,29-30]</sup>表明,利用曲线拟合方法得到的 TNM 模型各参数之间有很强的关联性.对于聚合物而言, $\beta$  越大,则松弛活化焓越大,  $\ln A$  越小,这一点与本文的结果是一致的.为了考察  $\beta$  和  $x$  的关联性,我们选择了 9 种较有代表性的玻璃<sup>[3]</sup>进行对比,其结果在图 5 中给出.可以看出,  $\beta$  和  $x$  有相同的变化趋势,且小分子玻璃体的  $\beta$  和  $x$  要比聚合物的大.但对于本文选择的几种溶液,  $\beta$  和  $x$  却有相反的变化趋势(图 6). Wangtanagorn 等<sup>[31]</sup>对葡萄糖和果糖的无定形混合体系进行了焓松弛的现象学研究,也发现了类似的现象。

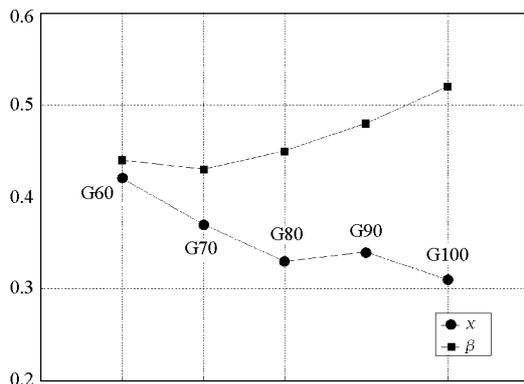


图 6 丙三醇水溶液的玻璃体结构松弛的非线性和非指数参数

Fig.6 Non-linear and non-exponential parameters of glycerol aqueous glasses

## 4 结论

利用差示扫描量热法,选择五种高浓度丙三醇水溶液为模型系统,进行了结构松弛的现象学分析.松弛时间的分析结果表明,玻璃体中水含量的增加能明显减小体系的结构松弛时间. TNM 模型的分析结果表明,随水含量的增加,玻璃体系的结构松弛活化焓和非指数参数都有逐渐降低的趋势,而非线性参数和指前因子却是增加的.随水含量的变化,体系的非线性参数和非指数参数呈现相反的变化趋势,这是和大多数玻璃体不同的。

## References

- Sokolov, A. P. *Science*, **1996**, **273**: 1675
- Sherer, G. W. *Relaxation in glass and composites*. New York: Wiley, 1986: 130
- Hodge, I. M. *J. Non-Cryst. Solids*, **1994**, **169**: 211
- Franks, F. *Biophysical Chemistry*, **2003**, **105**: 251
- Hua, Z. Z.; Ren, H. S. *Cryobiology and cryomedicine technology*. Beijing: Science Press, 1994 [华泽钊, 任禾盛. 低温生物医学技术. 北京: 科学出版社, 1994]
- Vigier, G.; Vassoille, R. *Cryobiology*, **1987**, **24**: 345
- Hey, J. M.; Macfarlane, D. R. *Cryobiology*, **1996**, **33**: 205
- Hey, J. M.; Macfarlane, D. R. *Cryobiology*, **1998**, **37**: 119
- Hey, J. M.; Macfarlane, D. R. *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, **211**(3): 262
- Gao, C.; Zhou, G. Y.; Xu, Y.; Hua, Z. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(2): 123 [高 才, 周国燕, 胥 义, 华泽钊. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(2): 123]
- Chang, Z. H.; Baust, J. G. *Cryobiology*, **1991**, **28**(1): 87
- Claudy, P.; Jabrane, S. J.; Létouffé, M. *Thermochim. Acta*, **1997**, **293**: 1
- Mehl, P. M. *Thermochim. Acta*, **1996**, **272**: 201
- Simon, S. L.; McKenna, G. B. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **107**(20): 8678
- Yamamuro, O.; Oishi, Y.; Nishizawa, M.; Matsuo, T. *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, **235-237**: 517
- Gao, C.; Wang, W. H.; Hu, T. J.; Xu, Y.; Zhou, G. Y.; Hua, Z. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(7): 701 [高 才, 王文华, 胡桐记, 胥 义, 周国燕, 华泽钊. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(7): 701]
- Narayanaswamy, O. S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1971**, **54**: 491
- Tool, A. Q. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1946**, **29**: 240
- Narayanaswamy, O. S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1970**, **53**: 491

- 20 Gardon, R.; Narayanaswamy, O. S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1970**, **53**: 380
- 21 Moynihan, C. T.; Easteal, A. J.; DeBolt, M.A.; Tucker, J. J. *Am. Ceram. Soc.*, **1976**, **59**: 12
- 22 Hodge, I. M. *Macromolecules*, **1986**, **19**: 936
- 23 Gao, C.; Zhou, G. Y.; Xu, Y.; Hua, Z. Z. *Chinese Journal of Chemical Physics (in press)* [高才, 周国燕, 胥义, 华泽钊. 化学物理学报 (已录用)]
- 24 Moynihan, C.T.; Crichton, S. N.; Opalka, S. M. *J. Non-Cryst. Solids*, **1991**, **131-133**: 420
- 25 Angell, C. A. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **1997**, **102**: 171
- 26 Simatos, D.; Blond, G.; Perez, J. Basic physical aspects of glass transition. in: Barbosa-Canovas, G. V.; Welti-Chanes, J.; ed. Food preservation by moisture control: fundamentals and applications. Lancaster, PA: Thecnomic Publishing Company, 1995: 188
- 27 Hodge, I. M. *J. Non-Cryst. Solids*, **1991**, **131-133**: 435
- 28 Adam, G.; Gibbs, J. H. *J. Chem. Phys.*, **1965**, **43**: 139
- 29 Huang, J.; Gupta, P. K. *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, **139**: 239
- 30 Cortes, P.; Montserrat, S. *J. Polym. Sci. : Polm. Phys. Ed.*, **1998**, **36**: 113
- 31 Wungtanagorn, R.; Schmidt, S. *J. Thermochimica Acta*, **2001**, **369**: 95

## Phenomenological Study of Structure Relaxation of Glycerol Aqueous Glass\*

GAO, Cai<sup>1</sup> ZHOU, Guo-Yan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Energy & Environment Engineering, Zhongyuan Institute of Technology, Zhengzhou 450007;

<sup>2</sup>Institute of Cryomedicine and Food Refrigeration, Shanghai University for Science and Technology, Shanghai 200093)

**Abstract** In order to examine the effects of water contents on structure relaxation parameters of glycerol aqueous glasses, heat capacity and glass transition temperature of five aqueous solutions (60%, 70%, 80%, 90%, and 100%) were determined using the differential scanning calorimetry (DSC). Structure relaxation behaviors of glycerol aqueous glasses were investigated in the term of Tool-Narayanaswamy-Monihan (TNM) model parameters. The structure relaxation time was found to decrease as the water content increased. Curve-fitting results indicated that the apparent activation energy and non-exponential parameter decreased while non-linear parameter and pre-exponential parameter increased as the water content increased.

**Keywords:** Structure relaxation, Glycerol, Aqueous solutions, Differential scanning calorimetry (DSC)