

木糖醇玻璃焓松弛的量热分析

高 才* 杨 锁 刘向农 王铁军 江 斌

(合肥工业大学机械与汽车工程学院, 合肥 230009)

摘要: 为了考察木糖醇的玻璃化转变和焓松弛行为, 寻求碳链长度对线性多元醇玻璃化转变和焓松弛行为的影响, 利用差示扫描量热(DSC)技术测定了不同降温速率下木糖醇在玻璃化转变温度(T_g)前后的比热容(C_p), 通过曲线拟合获得了 TNM (Tool-Narayanaswamy-Moynihan)模型参数, 并和其他醇类已有研究结果进行对照. 结果表明, 尽管 TNM 模型可以很好地重现不同降温速率体系的实验比热容数据, 但模型参数并不是材料常数, 而是和热历史有关, 不同的降温速率对应不同的模型参数. 指前因子($\ln A$)、非线性参数(x)和非指数参数(β)均随着降温速率的增加而降低, 松弛活化焓(Δh^*)的变化趋势刚好相反. 几种线性多元醇玻璃化转变和 TNM 模型参数的对照表明, 玻璃化转变温度, 松弛活化焓和动力学脆度(m)都随着烷基碳链长度的增加而增加. 虽然非线性参数、非指数参数随碳链长度的增加有降低的趋势, 但木糖醇展现出反常变化的情形.

关键词: 木糖醇; 玻璃化转变; 焓松弛; Tool-Narayanaswamy-Moynihan 模型; 差示扫描量热法

中图分类号: O642

Calorimetric Analysis on Enthalpy Relaxation in Xylitol Glass

GAO Cai* YANG Suo LIU Xiang-Nong WANG Tie-Jun JIANG Bin

(School of Mechanical and Automotive Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China)

Abstract: To investigate the enthalpy relaxation behavior of xylitol glass and the influence of carbon chain length on the glass transition and relaxation of polyalcohols, differential scanning calorimetry (DSC) was employed to obtain the specific heat capacity (C_p) near the glass transition temperature (T_g) at different cooling rates. A curve-fitting method was used to obtain the TNM (Tool-Narayanaswamy-Moynihan) model parameters and the results were compared to the published data of other polyalcohols. Although the TNM model can be used to reproduce the experimentally normalized C_p curves of xylitol, different model parameters were found at different cooling rates, indicating that the TNM model parameters are not material constants but are sensitive to the thermal history. The pre-exponential parameter ($\ln A$), non-linear parameter (x) and non-exponential parameter (β) decreased as the cooling rate increased while the apparent relaxation activation enthalpy (Δh^*) changed inversely. We found that T_g , $\Delta h^*/R$ and the dynamic fragility (m) increased as the alkyl carbon chain increased while x and β showed an approximate decrease except for the case of xylitol.

Key Words: Xylitol; Glass transition; Enthalpy relaxation; Tool-Narayanaswamy-Moynihan model; Differential scanning calorimetry

对于多数线性多元醇而言, 由于降温过程中的结晶受到抑制, 使得体系在熔点(T_m)和玻璃化转变

温度(T_g)之间保持液体的状态和特征. 如果体系继续降温, 则会在 T_g 处发生一个纯动力学的转变过程,

Received: August 28, 2009; Revised: October 21, 2009; Published on Web: November 26, 2009.

*Corresponding author. Email: gao_cai@hotmail.com; Tel: +86-13721029540.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20803016) and Natural Science Foundation of Anhui Province, China (070414163).

国家自然科学基金(20803016)和安徽省自然科学基金(070414163)资助项目

称为玻璃化转变. 在 T_g 以下, 体系的一些宏观物理性质和微观结构对温度变化的响应开始出现明显迟滞, 成为热力学上的非平衡态, 并自发地向同温度下平衡态过渡, 称为结构松弛过程. 由于该松弛过程伴随着过剩焓的释放, 因而也常称之为“焓松弛”. 鉴于线性多元醇在低温生物医学、食品科学及药学等领域的重要地位, 其玻璃化和焓松弛行为研究受到人们的广泛关注^[1-9], 研究成果对于预测生物低温保存质量、确定玻璃态食品及药品的低温保存方法和货架寿命、药物晶型及可吸收性等具有重要意义. 寻找不同类型玻璃化物质的玻璃化转变和焓松弛的普遍规律不仅是基础研究的重要内容, 也对生产实际具有重要的理论指导价值. 随着烷基碳链长度的增加, 线性多元醇的玻璃化转变和焓松弛参数是否会呈现某种规律现在还不得而知. 文献综述^[9]表明, 针对乙二醇、丙二醇、丙三醇、丁二醇等玻璃化物质焓松弛行为的研究报告较为丰富, 而针对戊醇的研究相对较少. Tan 等^[6]利用绝热量热法测定了木糖醇的低温热容并进行了热力学分析; Carpentier 等^[7]利用温度调制差示扫描量热(TMDSC)技术考察了木糖醇及其同分异构体的结晶和玻璃化性质; Diogo 等^[8]利用差示扫描量热技术(DSC)技术研究了木糖醇及其同分异构体的分子活动性; Talja 等^[9]利用 DSC、动态机械分析和介电法等多种手段测量了木糖醇的玻璃化转变温度, 考察了水对木糖醇玻璃化转变的增塑效果以及熔融和结晶态的介电性质. 由于尚未见到利用量热方法研究木糖醇玻璃焓松弛的相关报道, 本文拟采用 DSC 技术, 结合 TNM 焓松弛现象学模型, 通过焓恢复动力学^[5]考察木糖醇的玻璃化和焓松弛行为, 在给出 TNM 参数的同时明确玻璃化转变和焓松弛参数随降温速率的变化情况, 并将得到的模型参数和文献报道的其它线性多元醇对应参数作比较, 以考察松弛参数随碳链长度变化是否有一定规律.

1 模型与计算

焓松弛是一个非指数(non-exponential)和非线性(non-linear)过程, 前者由延展指数函数描述^[10]:

$$\phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (1)$$

式中 $\phi(t)$ 是松弛函数, τ 是特征松弛时间, 是时间 t 的函数, 延展指数 β 是常数, 决定了系统的松弛时间谱的分布宽度. 焓松弛的非线性性质是松弛引起的

结构变化反过来影响松弛过程的结果. 迄今为止对于非线性性质最成功的描述由 Tool^[11]提出, 是将体系的即时松弛时间表示为热力学温度 T 和描述结构的假想温度 T_f (fictive temperature) 的函数, 用焓 (H) 定义的 T_f 由下式给出^[12]:

$$H(T_0) - H(T) = \int_T^{T_f} C_{p,g}(T') dT' + \int_{T_f}^{T_0} C_{p,l}(T') dT' \quad (2)$$

式中 T_0 是计算选择的参照温度(远高于 T_g 的任选温度). $C_{p,g}$ 为玻璃态比热容, $C_{p,l}$ 为液态比热容, 二者均假定是温度的线性函数, T' 是积分变量. 令 $C_{p,g} = a + bT$, $C_{p,l} = A + BT$, 代入式(2)并积分, 可得:

$$MT_f^2 + NT_f + Q = 0 \quad (3)$$

其中 $M = 0.5(b - B)$, $N = a - A$, $Q = AT_0 + 0.5BT_0^2 - aT - 0.5bT_0 - H(T_0) + H(T)$. 利用实验测得的 T_g 前后比热容数据, 求解方程(3), 舍弃无意义根, 即可得到每个 T 对应的 T_f . 为获得结构松弛参数. Debolt 等^[13]建立 T_f 对升降温速率的响应关系:

$$T_f(T) = T_0 + \int_{T_0}^T dT' \left\{ 1 - \exp\left[-\int_{T'}^T \left(\frac{dT''}{qT''}\right)^\beta\right] \right\} \quad (4)$$

式中 q 是升降温速率, T' 为积分变界. DSC 的升温和降温扫描可以看成是在一系列连续的足够小的温度区间内, 一个温度突变后紧跟一个等温过程, 故方程(4)可写成:

$$T_{f,n} = T_0 + \sum_{j=1}^n \Delta T_j \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\sum_{k=j}^n \frac{\Delta T_k}{qT_k}\right)^\beta\right] \right\} \quad (5)$$

上式中 ΔT 是温度步长. 作为 Tool 理论的发展, Narayanaswamy^[14]和 Moynihan 等^[15]给出了松弛时间的数学表达式:

$$\tau(T_0, T) = A \exp\left\{\frac{x\Delta h^*}{RT} + \frac{(1-x)\Delta h^*}{RT_f}\right\} \quad (6)$$

式中 A 为指前因子, 可看成是平衡体系温度无穷大时的松弛时间; Δh^* 是松弛活化焓; R 是气体常数; x 是非线性参数 ($0 \leq x \leq 1$). 依据方程(6), 式(5)中 τ_k 可写为易于迭代的形式:

$$\tau_k = A \exp\left\{\frac{x\Delta h^*}{RT_k} + \frac{(1-x)\Delta h^*}{RT_{f,k-1}}\right\} \quad (7)$$

式(5)和(7)中共有 A 、 x 、 Δh^* 及 β 四个未知数, 可用曲线拟合技术获得. 计算中需要引入无量纲比热容 ($C_p^N = dT_f/dT$), 通过最优化方法使得模型 C_p^N 曲线和实验 C_p^N 曲线最接近.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

采用配备 G-M 二级制冷系统的 DSC 仪器 (Pyris-Diamond, 美国 Perkin-Elmer 公司), 标称最低温度 193 K, 实测 DSC 内样品温度最低可达约 203 K (随室温变化有 1 K 左右波动). DSC 以金属铟 (99.999%, Perkin-Elmer) 和纯水 (实验室自制二次蒸馏去离子水) 做两点温度标定, 标定范围 210–320 K; 以冰的融化潜热 ($333.88 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) 进行单点焓尺度标定, 标定速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. 氮气 (99.999%) 气氛, 流量约 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 并保持恒定. 分析纯结晶态木糖醇 (Sigma, 上海君创生物科技有限公司进口分装, 99%) 未经进一步纯化直接使用. 取样品 8–10 mg (精确到 $\pm 0.01 \text{ mg}$), 置于标准液体铝皿中央并压盖密封.

2.2 DSC 实验流程

先将结晶态样品从室温以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 410 K 充分熔融, 然后降温至 T_g 以下. 结果显示, 木糖醇有很强的玻璃形成力, 在 DSC 中, 无论降温速率多么小, 熔融态的木糖醇都不再结晶, 从而可以形成完全的玻璃态. 将玻璃态样品升温至加样温度 (室温) 后, 以 $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的降温速率降低至 215 K, 待热流稳定后按如下温度程序采集数据: (1) 等温 1 min; (2) 以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 310 K; (3) 等温 1 min. 将降温速率由 $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 分别改为 1、2、5、10、20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$, 重复以上实验. 取和样品皿质量相同的空皿 ($\pm 0.01 \text{ mg}$), 骤冷至 215 K, 热流稳定后, 按与分析样品相同的温度程序获得基线热流, 用于比热容计算, 并在液态区和玻璃态区分别获得比热容随温度变化的线性表达. 为了保证热接触状况的一致性, 针对一个样品的所有分析结束后再获得一条用于计算比热容的基线.

2.3 曲线拟合及误差分析

曲线拟合程序以 Matlab[®] (附优化工具箱) 语言编制. 考虑到参数相关性, 不能同时对四个模型参数做曲线拟合, 故采用嵌套循环搜索, 将式 (7) 中的参数 ($\Delta h^*/R$) 置于外循环, 在内循环搜索其他 3 个参数的最优值. 数据误差来自如下 3 方面: (1) 平行样间误差; (2) DSC 重复性误差; (3) 曲线拟合误差. 分析结果表明, 平行样间的误差最大, 后两项误差可以忽略. 本文数据给出的是 5 个平行样的平均值, 误差限是其波动范围.

3 结果与讨论

3.1 玻璃化转变与焓恢复

图 1 给出不同降温速率下 DSC 测得的木糖醇

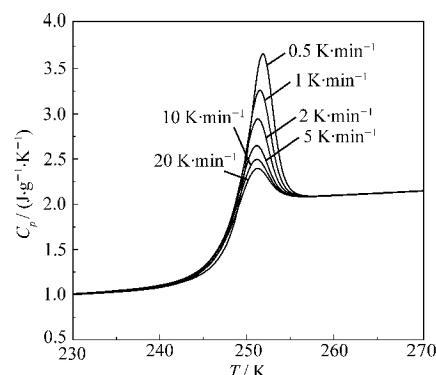


图 1 不同降温速率下木糖醇 T_g 附近比热容曲线
Fig.1 Specific heat capacity curves of xylitol near T_g at different cooling rate

在 T_g 前后的比热容曲线. 在玻璃化转变台阶高温侧, 可观察到明显的焓恢复峰, 随着降温速率的减小, 恢复峰明显增大. 最新的 Perkin-Elmer 热分析软件 (Pyris Software 5.0) 提供了多种利用 DSC 技术读取 T_g 的方法, 如玻璃态线性基线和台阶上升沿切线交点对应的温度 (起始温度, T_{Onset}); 比热容跃迁至总增量 0% 时对应的温度 (T_{HCP}); 起始温度和结束温度 (End, 松弛峰下降沿切线和过冷液体线性基线的交点对应的温度) 的平均值 (半宽温度, T_{HW}); 松弛峰上升沿二阶导数为零处对应的温度 (拐点温度, T_p); 液态焓曲线和玻璃态焓曲线交点对应的温度, 称为极限假想温度 T'_f (参见公式 2). 除此以外, 也有人将液体松弛 (迟滞) 时间 $\tau=100 \text{ s}$ 看成是体系发生玻璃化转变的标志^[6]. 利用不同方法读取或计算得到的玻璃化转变温度如表 1 所示. 对于纯物质而言, 降温速率是控制玻璃化转变温度和玻璃结构的最重要参数, 降温速率越大, 则玻璃化转变温度就越高^[5]. 由表 1 可以看出, 保持其他实验条件不变, 随着降温速率的增加, T'_f 和 $T_{\tau=100s}$ 都是逐渐增加的, 而其余几种读法都不具备这个特点, 表明针对木糖醇玻璃而言, 用这几种方法读取玻璃化温度并进行焓松弛分析是不可行的. 玻璃化转变过程中的比热容增量 $\Delta C_p(T_g)$ 是玻璃化转变过程的另一个重要参数, 也称为热力学脆度, 表征了升温玻璃化转变过程中自由度的释放程度, 其值越大, 表明玻璃态过渡到过冷液态后松弛单元获得的活性就越大^[17]. 图 1 和表 1 的结果均显示, 尽管降温速率不同会导致体系微观结构和松弛程度的差异, 但并不会引起比热容增量的明显变化. 此外, 表 1 还给出了恢复焓随降温速率的变化情况, 随着降温速率的降低, 恢复焓增加明显. 需要

表 1 木糖醇玻璃化转变温度(T_g)和焓恢复参数Table 1 Glass transition temperature (T_g) and enthalpy recovery parameter of xylitol

$q_c/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	T_f/K	$T_{\tau=100\text{s}}/\text{K}$	$T_{\text{Onset}}/\text{K}$	T_{HCP}/K	T_{IP}/K	T_{HW}/K	$\Delta C_p(T_g)/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
0.5	241.4	244.2	248.2	247.6	250.6	248.8	0.97	3.41
1	242.5	244.7	247.4	247.3	250.2	248.2	0.96	2.66
2	243.1	245.3	246.7	247.0	249.8	247.8	0.97	1.96
5	244.3	245.9	246.3	247.1	249.4	247.6	0.96	1.26
10	244.9	246.4	245.9	247.1	249.3	247.5	0.96	0.59
20	245.6	247.1	245.8	247.2	249.7	247.7	0.98	-

The deviation of T_g is ± 0.5 K; q_c : cooling rates; T_f : limiting fictive temperature; $T_{\tau=100\text{s}}$: temperature at which the relaxation time is 100 s; T_{Onset} : onset temperature; T_{HCP} : half cp extrapolated temperature; T_{IP} : inflection point temperature; T_{HW} : half width temperature; $\Delta C_p(T_g)$: C_p increment during the glass transition process (± 0.01); ΔH : recovery enthalpy (± 0.04)

说明的是,在进行恢复焓计算时,需要预先测定一条未发生明显松弛体系的比热容曲线,在本文选择的实验条件下,观察发现低温区超过 $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 降温的线性度难以保证,故在计算时是将 $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下得到的比热容曲线作为参照基线。

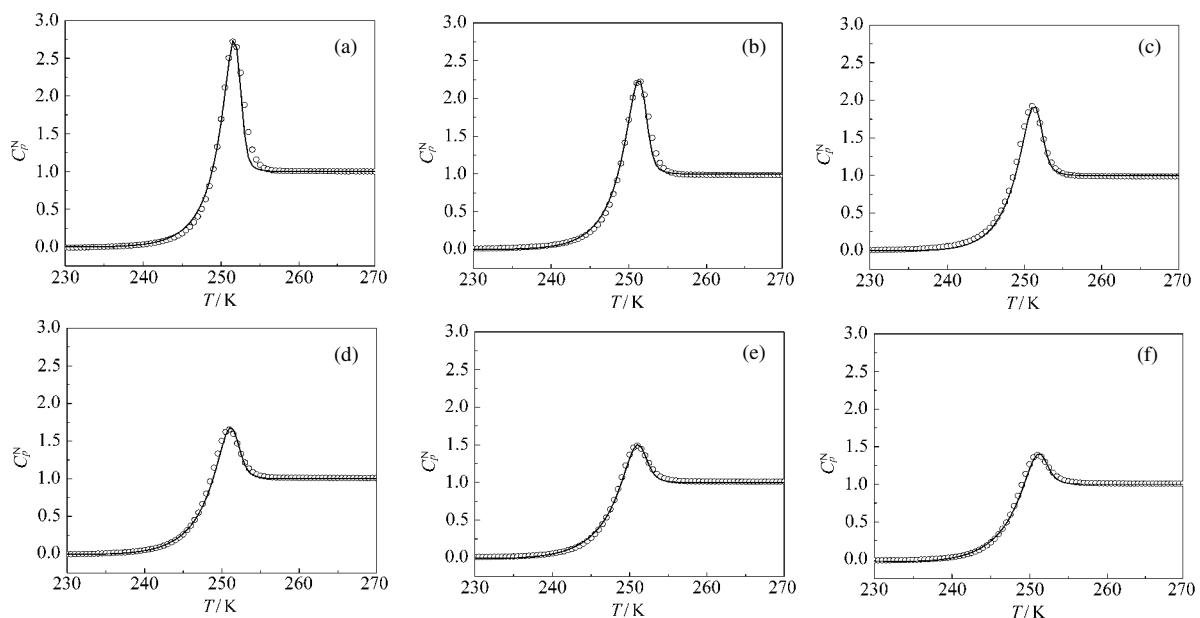
3.2 TNM 模型参数

现象学模型预测值和实验数据的一致性为衡量模型有效性的重要标准之一。图 2 给出不同降温速率下实验无量纲比热容和模型预测结果的对照。显然,针对文中选择的几种降温速率,TNM 模型结合式(4)均能很好地重现 DSC 实验数据,这也正是该模型的成功之处。TNM 模型的初衷是将求解的四个未知参数看成是不随升降温速率而变化的材料常数,但针对木糖醇的分析结果证明模型中的四个未

知数是会随着热历史的不同而变化的。表 2 列出了曲线拟合方法得到的木糖醇玻璃 TNM 模型参数,从表 2 可以看出,随着冷却速率的增加,指前因子 A 呈逐渐减小的趋势,结构松弛活化焓(Δh^*)逐渐增加,非线性参数 x 和非指数参数 β 均呈现总体递减的趋势。结构松弛活化焓是一种表观活化焓,除了利用曲线拟合方法求得,还可以通过极限假想温度随降温速率的依变关系来确定^[18]:

$$\frac{\Delta h^*}{R} = \frac{-d \ln |q|}{d(1/T_f)} \quad (8)$$

图 3 给出了利用这种方法求取结构松弛活化焓的结果($\Delta h^*/R$ 为 54492 K)。显然,这种方法得到的结果明显高于求解 TNM 模型得到的结果,这和 Hodge^[5] 报告的其他玻璃态物质分析结果一致。总的

图 2 木糖醇实验(\circ)与 TNM 模型预测(—)的无量纲比热容(C_p^N)Fig.2 Experimental data (open circles) and TNM fits (lines) for normalized heat capacities (C_p^N)

heating rate ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$): 10; ($-q_c/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$): (a) 0.5, (b) 1, (c) 2, (d) 5, (e) 10, (f) 20

表 2 曲线拟合方法得到的木糖醇玻璃 TNM 模型参数
Table 2 TNM model parameters of xylitol obtained using curve-fitting method

$q/(k \cdot \text{min}^{-1})$	$(\Delta h^*/R)/K$	$-\ln(A/s)$	β	x
0.5	39840±1024	157.8±0.75	0.714±0.005	0.564±0.003
1	39900±1893	158.2±0.62	0.687±0.006	0.552±0.009
2	40020±1226	158.6±0.47	0.699±0.005	0.568±0.004
5	40860±1359	162.2±0.51	0.642±0.004	0.451±0.003
10	42120±2261	167.4±0.40	0.613±0.001	0.393±0.002
20	43080±1746	171.2±0.30	0.622±0.005	0.372±0.002

Δh^* : the relaxation activation enthalpy; R : the gas constant;

A : pre-exponential factor; β : non-exponential parameter;

x : non-linear parameter

来说,对于简单转变过程而言,两种方法给出的活化焓都明显偏高,表明这一活化焓不是某一个松弛单元特有的,而是多个松弛单元协同运动时必须具备的活化焓.由式(6)可知,指前因子 A 可以看成是温度无限高时平衡状态下的松弛时间.分析表明, $\ln A$ 与 Δh^* 有很强的关联性,二者共同决定了玻璃化转变温度和焓恢复峰的峰宽,在二者共同作用下, C_p 曲线会沿着温度轴横向移动,移动距离可以用公式 $\Delta T \approx (RT_g^2/\Delta h^*)\Delta \ln A$ 表示.

非指数参数 β 是一个无量纲参数,反比于松弛时间分布域的大小. β 值越小,则松弛时间分布域越宽.对于简单指数松弛过程, β 等于 1,而对于所有玻璃态物质的松弛过程而言, β 均小于 1.由表 2 可知,木糖醇的 β 是一个与降温速率有关的量,随降温速率的增加,焓松弛时间分布域逐渐变宽.此外,针对聚合物玻璃而言, β 还被看成是参与某一特定松弛过程的松弛单元(链段)的协同度的度量^[19].小的 β 值对应较高的协同度,从而对应较大的松弛活化能.表 2 的结果也明显展示了这一规律,说明木糖醇玻璃

和聚合物玻璃焓松弛的相似性.“记忆效应”是焓松弛过程的主要特征之一,是指松弛过程与它如何达到初始状态的路径有关,也就是说系统能“记忆”它之前的历史^[6],其根源是非指数参数小于 1.“记忆效应”会在任何非指数系统中发生,而不考虑系统中是否存在非线性影响.由表 2 可以看出,对于木糖醇玻璃而言,较大的降温速率将导致松弛过程产生更明显的记忆效应,即松弛过程对剧烈变化的热历史记忆更深刻.

非线性参数 x 定义了焓松弛过程的非线性程度, x 为 1 则松弛时间完全取决于体系的热力学温度. $(1-x)$ 决定了焓松弛过程中依附于用假想温度来表征的系统结构状态的那部分松弛时间.从表 2 可以看出,随着 q 的增加, x 逐渐减小,表明松弛时间对温度的依赖作用在逐渐减弱,而对结构状态的依赖作用在逐渐增强,这和 β 的分析结果相吻合.受 DSC 降温速率和分析精度的限制,目前还不能明确降温速率趋于 0 时, x 是否会趋向于 1,进而焓松弛时间完全依赖于绝对温度而不受结构状态的影响.

根据过冷液体的结构对温度变化的敏感程度, Angell^[10] 将液体分为“强液体”(strong liquid)和“脆性液体”(fragile liquid),并提出了动力学脆度(m)的概念,可根据松弛活化焓由下式确定:

$$m = \left. \frac{\partial \lg \tau(T)}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g} = - \frac{\Delta h^*}{2.303RT_g} \quad (9)$$

由表 1 和表 2 中的数据,可计算出木糖醇的动力学脆度随降温速率逐渐增加,大体在 71-77 之间.

3.3 几种线性多元醇焓松弛参数比较

众所周知,聚合物玻璃化转变和焓松弛参数通常会随着分子量的增加而呈规律性变化.但对于小分子液体的线性多元醇,想要寻找类似的规律并非易事.一些线性多元醇极易结晶,在现有的实现条件下不能获得完全的玻璃态.以乙二醇(EG)为例,有人建议通过加入丙三醇的方法抑制结晶从而获得完全的玻璃态^[20,21].在此之前,我们研究了乙二醇和丙三醇二元系的玻璃化和协同松弛行为,通过线性外推的方法估算了纯 EG 的玻璃化转变和松弛参数^[22].丁四醇(赤藓糖醇)也是一种极易结晶的线性多元醇,我们的研究小组至今还未找到抑制其结晶的方法.此外,已发表数据的实验方法、实验条件和数学模型不统一也给系统的比较带来困难.除了本文采用的 TNM 模型以外,基于 Adam-Gibbs 理论的协同松弛模型也很常见,其松弛时间表达为^[23]:

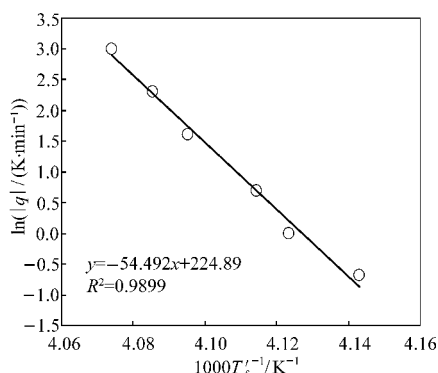


图 3 利用 T_g 降温速率的关系计算的木糖醇 $\Delta h^*/R$
Fig.3 Calculation of $\Delta h^*/R$ of xylitol using the relationship between T_g and cooling rate

表 3 几种线性多元醇 TNM 模型参数和脆度(m)Table 3 Comparison of the values of TNM model parameters and fragility (m) for some linear polyalcohols

Material	T_g/K	$(\Delta h^*/R)/K$	x	β	$-\ln(A/s)$	m	$\Delta C_p(T_g)/(J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1})$	Ref.
ethylene glycol	158.3	6800	0.61	0.64	38.4	40	1.00	[22]
1,2-propanediol	166.8	22335	0.34	0.64	129.3	58	1.05	[24]
glycerol	191.4	31890	0.28	0.55	162.0	54	0.94	[25]
erythrite	228.3	-	-	-	-	-	1.02	[9]
xylitol	244.9	42120	0.39	0.61	167.4	75	0.96	this work
sorbitol	267.5	67280	0.16	0.37	34.5	127	0.94	[26]

$$\tau(T, T_f) = \tau_0 \exp\left(\frac{D}{T(1-T_2/T_f)}\right) \quad (10)$$

式中 τ_0 为指前因子(单位为s), D 是常数, T_2 是位形熵消失时的温度(单位为K). 由于两个模型的参数存在如下近似关系^[5]:

$$\left. \begin{aligned} x &\approx 1 - T_2/T_f \\ D &\approx \frac{\Delta h^*}{R} x^2 \\ \ln A &\approx -\frac{\Delta h^*}{RT_f} + 4.6 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

为便于比较, 可以将文献中利用 Adam-Gibbs 理论描述的结果转近似换算成 TNM 模型参数. 考虑到实验条件对模型参数的影响, 对于 DSC 技术测定的结果, 均选取 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升降温条件下得到的模型参数加以比较, 结果如表 3 所示. 可以看出, 随碳链长度的增加, 玻璃化转变温度、松弛活化焓和动力学脆度三个参数变化规律明显, 均呈递增之势, 而热力学脆度和指前因子似乎无规律可循. 非线性参数和非指数参数都是随着碳链长度的增加呈总体降低之势, 但木糖醇出现反常变化的情形.

4 结论

首次给出了木糖醇玻璃焓松弛动力学的 TNM 模型参数. 结果显示, 降温速率会对 TNM 模型参数产生明显影响, 随着降温速率的增加, 指前因子、非线性参数和非指数参数均呈现总体递减的趋势, 而结构松弛活化焓逐渐增加. 对比发现, 随线性多元醇碳链长度的变化, 玻璃化转变温度、松弛活化焓和动力学脆度三个参数呈明显的正相关性, 而木糖醇的非线性和非指数参数不遵循碳链越长, 其值越低的基本变化趋势.

References

- Gao, C.; Zhou, G. Y.; Xu, Y.; Hua, T. C. *Thermochim. Acta*, **2005**, *435*: 38
- Liu, Y. T.; Bhandari, B.; Zhou, W. B. *J. Agric. Food Chem.*, **2006**, *54*: 5701
- Hubálek, Z. *Cryobiology*, **2003**, *46*: 205
- Chen, M.; Sai, P. C.; Rodolfo, P. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*: 13243
- Hodge, I. M. *J. Non-Cryst. Solids*, **1994**, *169*: 211
- Tong, B.; Tan, Z. C.; Shi, Q.; Li, Y. S.; Yue, D. T.; Wang, S. X. *Thermochim. Acta*, **2007**, *457*: 20
- Carpentier, L.; Desprez, S.; Descamps, M. *J. Therm. Anal. Cal.*, **2003**, *73*: 577
- Diogo, H. P.; Pinto, S. S.; Ramos, J. J. M. *Carbohydr. Res.*, **2007**, *342*: 961
- Talja, R. A.; Roos, Y. H. *Thermochim. Acta*, **2001**, *380*: 109
- Williams, G.; Watts, D. C. *Trans. Faraday Soc.*, **1981**, *76*: 80
- Tool, A. Q. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1946**, *29*: 240
- Cowie, J. M. G.; Ferguson, R. *Polymer*, **1993**, *34*: 2134
- Debolt, M. A.; Easteal, A. J.; Macedo, P. B.; Moynihan, C. T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1976**, *59*: 16
- Narayanaswamy, O. S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1970**, *53*: 491
- Moynihan, C. T.; Easteal, A. J.; DeBolt, M. A.; Tucker, J. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1976**, *59*: 12
- Ngai, K. L.; Angell, C. A.; Plazek, D. J. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*: 4201
- Huang, D.; MacKenna, G. B. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*: 5621
- Tribone, J.; O' Reilly, J. M.; Greener, J. *Macromolecules*, **1986**, *19*: 1732
- Angell, C. A. *J. Phys. Chem. Solids*, **1988**, *49*: 863
- Angell, C. A.; Smith, D. L. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*: 3845
- Takeda, K.; Yamamuro, O.; Tsukushi, I.; Matsuo, T.; Suga, H. *J. Mol. Struct.*, **1999**, *479*: 227
- Wang, T. J.; Gao, C.; Liu, X. N.; Zhao, H. L.; Zhao, J. W. *J. Univ. Sci. Technol. China*, **2007**, *37*: 1433 [王铁军, 高才, 刘向农, 赵红玲, 赵家威. 中国科学技术大学学报, **2007**, *37*: 1433]
- Hodge, I. M. *Macromolecules*, **1987**, *20*: 2897
- Gao, C.; Wang, T. J.; Zhou, G. Y.; Hua, Z. Z. *Acta Chim. Sin.*, **2007**, *65*: 2393 [高才, 王铁军, 周国燕, 华泽钊. 化学学报, **2007**, *65*: 2393]
- Gao, C.; Wang, T. J.; Liu, X. N.; Zhou, G. Y.; Hua, T. C. *Thermochim. Acta*, **2007**, *456*: 19
- Duvvuri, K.; Richert, R. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*: 10451