

聚丁二烯中的等待时间效应*

祝可嘉 秦晓肖 陈 鸿 吴 翔

同济大学玻耳固体物理研究所, 上海 200092

1992 年 3 月 6 日收到

测量了高聚物材料聚丁二烯的比热, 发现在温度 $T_g = 178\text{K}$ 出现玻璃转变且转变点附近的比热与降温过程有关. 在降温过程中, 若控制样品在某一温度 $T_w < T_g$ 等待时间 t_w , 则升温比热测量表明, T_g 处的比热跃变 Δc_p 存在明显的等待时间效应, 即 Δc_p 随 t_w 的增大而增大. 在 $T_w = 169\text{K}$ 条件下, $\Delta c_p(t_w)$ 满足 Kohlrausch 公式: $\Delta c_p(t_w) \sim \{1 - \exp[-(t_w/\tau)^\beta]\}$, 其中 $\beta = 0.47 \pm 0.03$.

PACC: 6140D; 6470P; 6540; 8140G

一、引 言

在玻璃制备过程中, 其高温相的无序构形被迅速地“冻结”下来. 不同的无序构形对应相空间的不同亚稳态, 彼此之间存在一个势垒. 系统可通过量子隧道过程或热激活过程, 从能量较高的亚稳态向能量较低的亚稳态弛豫. 由于势垒高度的无序分布, 弛豫时间存在很宽的分布, 有的亚稳态甚至完全不能到达. 因此, 玻璃态不是良好的热平衡态, 玻璃转变实际上是从各态历经态(平衡态)到非各态历经态(非平衡态)的转变^[1,2]. 由于处于热力学非平衡态, 玻璃材料呈现出两个特点, 一个特点是其热力学性质与历史有关, 如高聚物聚苯乙烯(poly-styrene)的比容就与其热历史路径有关^[3]. Loneysen 等人发现, 二氧化硅玻璃中亚稳态数量同其退火温度有关^[4]. 另一个特点是其弛豫过程可用 Kohlrausch 公式描述

$$\Phi(t) = \Phi_0 \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (0 < \beta < 1), \quad (1)$$

如聚氯乙烯材料^[8]及电荷密度波系统^[8]中的热弛豫过程. 高聚物聚丁二烯(polybutadien)是一种典型的橡胶, 由于结构简单且转变温度较低($T_g \approx 180\text{K}$), 有关聚丁二烯的研究近年来引起人们的兴趣. Frick 等人^[7,8]通过中子自旋回波实验, 首次观察到聚丁二烯在 T_g 附近出现非各态历经态且动力学结构因子满足 Kohlrausch 公式. 中子自旋回波实验给出的是微观参量的行为, 如局域密度的涨落等. 聚丁二烯的宏观参量, 如此热是否存在类似的行为, 至今未见报道. 本文将通过比热测量侧重研究聚丁二烯中亚稳态对不同热历史路径的响应.

二、实 验

实验样品聚丁二烯由德国 karlsruhe 大学物理研究所提供, 它的链结构是顺式、反式、

* 国家自然科学基金及德国大众汽车基金会资助的课题

烯侧基构成(比例为 47:46:7),与文献[7,8]所用聚丁二烯的链结构组分完全相同.此结构可保证冷却速率较低的样品亦能在低温下形成良好的玻璃体,顺、反式聚丁二烯的分子结构为 $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$,顺、反式的结构^[9]见图 1.样品加工成直径 7.7mm,厚度 1.2mm 的薄圆片状,质量为 44.7mg.比热测量采用连续绝热法,在绝热条件下,比热可写成

$$c = (1/m)P/(\Delta T/\Delta t), \quad (2)$$

即通过精密测量样品加热功率 P 及样品温度上升速率 $\Delta T/\Delta t$ 得到比热数值.在实验中我们采用双层屏蔽腔来保证良好的绝热条件,所有的温度控制及数据采集均通过 PC/AT 微机实现.利用这套装置,可以进行小样品的比热测量^[10].实验装置详见文献[11].为研究不同热历路径对比热的影响,采用以下实验步骤:(1)在样品室中导入 10^1mbar 纯氮气作为交换气,使样品从初始温度 $T_i=300\text{K}>T_1$ 以速率 $1-2\text{K/min}$ 降至某一等待温度 T_w .由于采用微机控制,只需少于 3min 时间就可将样品温度稳定在 T_w 附近 20mK 的范围内.(2)在 T_w 温度下等待 t_w 时间,与此同时连续运转机械泵.(3)再次导入 10^1mbar 纯氮气作为交换气,样品从温度 T_w 以速率 1K/min 降至终止温度 $T_f=120\text{K}$,并在 T_f 附近稳定 30min.与此同时,启动机械泵和扩散泵将样品室抽至 $2\times 10^{-8}\text{mbar}$ 以上.(4)以速率 1K/min 加热样品至 T_i ,在这同时测量样品的升温比热.通过上述步骤,我们将研究不同等待温度 T_w 及不同等待时间 t_w 对样品比热的影响.

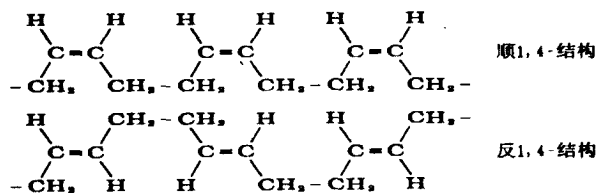


图1 顺、反1,4-聚丁二烯结构图

三、实验结果

图 2 给出等待时间 $t_w=180\text{min}$,不同等待温度 $T_w=160\text{K}, 169\text{K}$ 情况下的比热测量结果.为便于与文献[7,8]比较,本文玻璃转变温度取峰顶温度.从图 2 可以看出聚丁二烯的玻璃转变温度为 $T_g=178\text{K}$,而文献[8]的测量结果为 $T_g=181\text{K}$.设想样品以极高的速率直接冷却至终止温度 T_f ,高温相的无序构形因来不及向低温相有序构形弛豫而被冻结在原来的自由度上,故升温比热曲线不会出现吸收峰.据此,本文所定义的比热跃变 Δc_p 为 c_p 峰值减去峰后平稳处延长至 $T_g=178\text{K}$ 的数值.不同等待温度 T_w 对比热的影响取决于样品的温度:温度远离玻璃转变温度时,影响很小;而在转变温度附近,存在明显的等待温度效应.相同等待时间 $t_w=180\text{min}$ 下不同等待温度对玻璃转变温度处比热跃变 Δc_p 的影响见图 3,当 $T_w=169\text{K}$ 时 Δc_p 出现极大值.图 4 给出等待温度 $T_w=169\text{K}$,等待时间分别为 $t_w=0$ 与 $t_w=720\text{min}$ 时的比热结果.结果表明,等待时间效应主要出现在转变温度附近.上述实验结果告诉我们,聚丁二烯的升温比热强烈依赖于其热历路径.关于聚丁二烯材料的类似实验结果尚未见文献报道.这些实验结果可定性用亚稳态对不同热历路

径的响应来解释. 当系统从高温相向玻璃相转变时, 高温相的无序构形首先被“冻结”在一个势阱之中而形成亚稳态, 然后系统向能量更低、更加有序的构形弛豫. 在给定等待时间的条件下, 弛豫过程只与势垒的高度有关. 较高的等待温度 T_w 将导致较低的势垒, 且系统具有较高的势激活能量, 则弛豫过程较为有效. 然而在转变温度附近 $T_w \leq T_g$, 强烈的临界涨落抑制了弛豫过程. 因此, 最佳等待温度 $T_w = 169\text{K}$ 是上述两种过程竞争的结果. 以给定等待温度的条件下, 弛豫过程仅取决于等待时间 t_w . 比热跃变 Δc_p 随 t_w 的变化在某种程度上反应了系统的亚稳态分布及弛豫过程. Δc_p 可写成

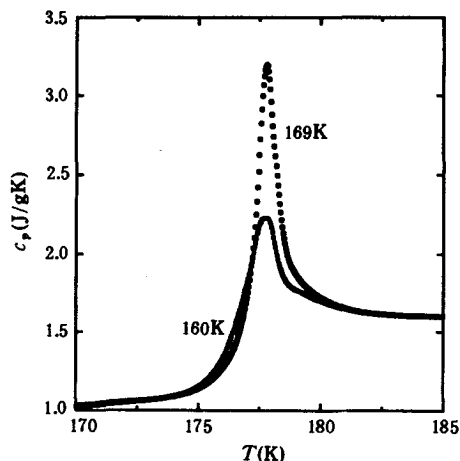


图2 相等待时间 $t_w = 180\text{min}$, 等待温度分别为 $T_w = 160\text{K}, 169\text{K}$ 情况下比热测量结果

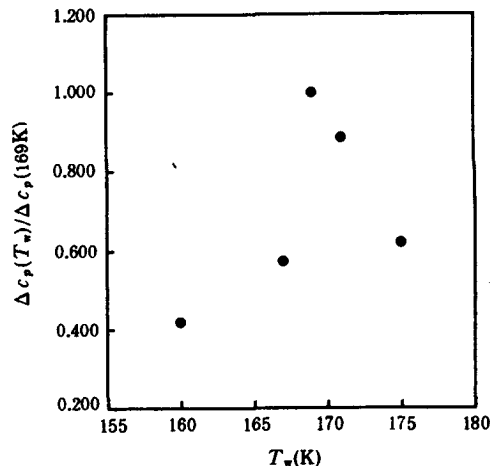


图3 相等待时间 $t_w = 180\text{min}$, 玻璃相变温度 T_p 处比热跃变 Δc_p 对等待温度 T_w 的依赖关系

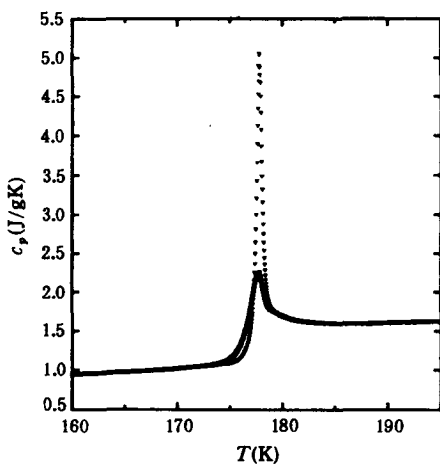


图4 最佳等待温度 $T_w = 169\text{K}$, 等待时间分别为 $t_w = 0\text{min}, 720\text{min}$ 情况下比热在较宽温区的测量结果 ▼ 为 720min; ■ 为 0min

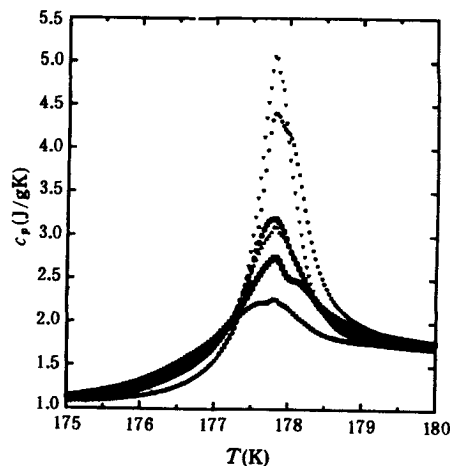


图5 最佳等待温度 $T_w = 169\text{K}$, 不同等待时间 t_w 情况下 T_p 附近比热的行为

▼ 为 720min; ● 为 360min; ■ 为 180min;
▲ 为 90min; □ 为 45min; ■ 为 0min

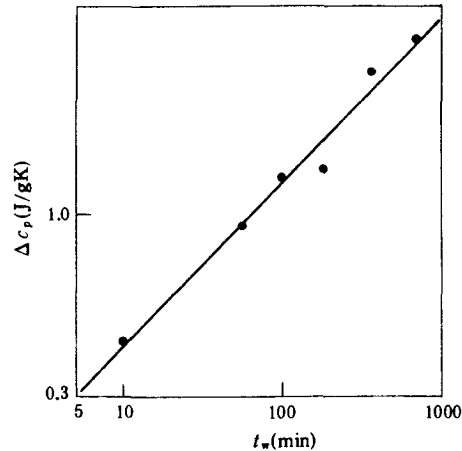


图6 最佳等待温度 $T_w = 169\text{K}$, 比热跃变 Δc_p 对等待时间 t_w 的依赖关系 $t_0 = 10\text{min}$, 为降温过程所带来的有效等待时间; 斜率即为 $\beta = 0.47 \pm 0.03$

$$\Delta c_p(t_w) = \Delta c_{p,\infty} [1 - \Phi(t_w)] \quad (3)$$

其中 $\Phi(t_w)$ 为系统构形弛豫函数. 测量 Δc_p 随 t_w 的变化规律可以给出参量 $\Phi(t_w)$ 的信息. 等待温度 $T_w = 169\text{K}$, $t_w = 0, 45, 90, 180, 360, 720\text{min}$ 时的比热曲线见图5. 比热跃变随等待时间的变化见图6. 图6中还考虑了降温过程所带来的有效等待时间 t_0 . 从图3可以看出, $t_w = 180\text{min}$ 时等待温度效应主要体现在 $T_w = 169 \pm 5\text{K}$ 范围内, 即宽度为 $\Delta T_w \sim 10\text{K}$, 而在此范围内降温速率约为 $Q \sim 1\text{K/min}$. 降温过程所带来的有效等待时间约为 $t_0 = Q \cdot \Delta T = 10\text{min}$, 总的等待时间应写成 $t_w = t_w + t_0$. 图6的结果表明: 比热跃变随等待时间变化的规律可写成 $\Delta c_p(t_w) \sim (t_w/\tau)^\beta$, 其中弛豫时间 τ 我们的实验结果不能确定. 一般认为玻璃材料具有很长的弛豫时间^[1], 若假设 $\tau \gg t_w$, 有 $(t_w/\tau)^\beta \approx 1 - \exp[-(t_w/\tau)^\beta]$, 则

$$\Delta c_p(t_w) = \Delta c_{p,\infty} \{1 - \exp[-(t_w/\tau)^\beta]\}. \quad (4)$$

与(3)式比较, 系统构形弛豫函数 $\Phi(t_w)$ 满足 Kohlrausch 公式, 即

$$\Phi(t_w) = \exp[-(t_w/\tau)^\beta]. \quad (5)$$

图6中的数据拟合给出 $\beta = 0.47 \pm 0.03$, 而中子散射实验的结果给出 $\beta = 0.45 \pm 0.02$ ^[7]. 值得指出的是, 中子散射实验的时间范围为 $9 \times 10^{-3}\text{ns} < t < 2.8\text{ns}$, 而我们的等待时间范围为 $10\text{min} < t_w < 1000\text{min}$, 因此, 聚丁二烯的弛豫过程在很宽的时间范围内都可用 Kohlrausch 公式来描述.

对 Kohlrausch 公式的物理机制, 目前存在许多理论模型^[12, 13, 14]. 这些模型都认为, 无序系统中不同自由度的弛豫过程不是独立的, 而是相互耦合的. 目前, 我们的实验结果还无法对这些模型给出评价.

感谢德国 karlsruhe 大学物理研究所 H. von. Lohneyson 教授提供实验样品及有益讨论. 感谢张广铭博士的建设性讨论.

[1] P. W. Anderson, Ill-condensed matter, Les Houches (Amsterdam, North Holland, 1979).

[2] W. Goetze, Phys. Scr., **34** (1986), 66.

- [3] L. C. E. Struik, *Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials*, Elsevier Scientific Publishing Company(North Holland, 1978).
- [4] H von Loneyen, H. Rusing and W. Sander, *Z. Phys.*, **B60**(1985), 323.
- [5] J. M. Hodge and A. R. Berens, *Macromolecules*, **14**(1981), 1598.
- [6] K. Biljakovic, J. C. Lasjaunias, P. Monceau and F. Levy, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 1902.
- [7] B. Frick, B. Farago and D. Richter, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 2921.
- [8] D. Richter, B. Frick and B. Farago, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2465.
- [9] 钱保功、许观藩、余赋生, 高聚物的转变与松弛, 科学出版社, 北京, (1986).
- [10] Xiao Liu, Guochang Gu, Hong Chen, Yongchen Xu and Xiang Wu, *Solid State Commun.*, **81**(1992), 443.
- [11] 刘晓、顾国昌、陈鸿、林学言、李国群、刘钱美、王慧中、蒋家树、吴翔, 物理 **20**(1991), 507.
- [12] K. L. Ngai, *Comments Solid State Phys.*, **9**(1980), 141.
- [13] R. G. Palmer, D. L. Stein, E. Abrahams and P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 958.
- [14] H. Chen, Xiang Wu and J. X. Fang, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19**(1986), L499.

WAITING TIME EFFECT IN POLYBUTADIEN

ZHU KE-JIA QIN XIAO-KUI CHEN HONG WU XIANG

Pohl Institute for Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092

(Received 6 March 1992)

ABSTRACT

The specific heat of polybutadien was measured and it was found that at temperature $T_g = 178\text{K}$ there is a glass transition and the specific heat near the transition temperature depends strongly on the cooling process of the sample. After waiting at temperature T_w for a time t_w during the cooling process, we found that there are waiting time effects on the specific heat of a heating process: the anomalous Δc_p at T_g increases with the waiting time t_w . In the case of $T_w = 169\text{K}$, $\Delta c_p(t_w)$ can be described by Kohlrausch law $\Delta c_p(t_w) \sim \{1 - \exp[-(\frac{t_w}{\tau})^\beta]\}$ with $\beta = 0.47 \pm 0.03$.

PACC: 6140D; 6470P; 6540; 8140G