

邻苯二甲酸二酯系玻璃材料中裂纹愈合效应研究^{*}

郭秀珍¹⁾ 周恒为^{1,2)} 张丽丽¹⁾ 吴文惠²⁾ 张晋鲁^{1,2)} 黄以能^{1,2)*}

1) 伊犁师范学院物理与电子信息学院, 凝聚态物理与材料设计研究所, 伊宁 835000)

2) 南京大学物理系, 固体微结构实验室, 南京 210093)

(2007 年 11 月 6 日收到, 2007 年 11 月 16 日收到修改稿)

用最近发明的一种能够实时检测玻璃材料中应力诱导裂纹(stress cracking)和裂纹愈合(crack-healing)的新方法(RMS-L-CH)对邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯的系列玻璃材料中应力诱导裂纹和裂纹愈合效应进行了测量, 对裂纹愈合效应的现象及其与玻璃化转变的关系进行了深入的研究与讨论. 结果进一步验证了 RMS-L-CH 方法的有效性, 并且表明该方法可能提供一种表征玻璃化转变过程和研究玻璃化转变机理的新手段.

关键词: 裂纹愈合, 力学性质, 玻璃化转变

PACC: 4636N, 6220, 6470P

1. 引言

玻璃化转变(glass transition)研究是近期很活跃的研究领域并引起了学术界广泛的重视, 是被公认为凝聚态物理学的核心问题之一^[1-13]. 与玻璃化转变有关的研究内容极为丰富, 新的实验方法探索一直是该领域的一个研究重点, 因为它们必然从新的视角给出有关玻璃化转变的重要信息.

最近, 基于液态簧振动力学谱(reed-vibration mechanical spectroscopy for liquids, RMS-L)方法, 黄以能等发明了一种能够实时检测玻璃材料中应力诱导裂纹(stress cracking)和裂纹愈合(crack healing)效应的新方法^[14], 为了描述的方便起见, 将上述方法简称为 RMS-L-CH 方法. 基于 RMS-L-CH 方法, 黄以能等对典型玻璃材料甘油进行了测量. 作为一种新方法, 它的有效性需要更多的实验验证. 另外, 裂纹愈合效应的性质与特征也需要深入的研究. 本文用邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate)和邻苯二甲酸二辛酯(dioctyl phthalate)的系列玻璃材料对上述方法进行了进一步的测量验证, 并对裂纹愈合过程的特征及其与玻璃化转变的

关系进行了较为深入的研究与讨论.

2. 实 验

RMS-L-CH 方法的主要原理为^[14]: 1) 由于样品与衬底的热膨胀系数的不同, 在降温过程中样品和衬底的收缩量不同, 导致样品和衬底在相互的接触面上产生相对位移的趋势, 这必然在样品内部产生应力. 当应力超过样品的形变承受极限, 必然在样品中产生裂纹, 并导致样品的模量下降. 2) 在相继的升温过程中, 随着温度的升高, 样品中分子的运动加强. 当到达样品的玻璃化转变温度附近, 分子的可动性急剧加强, 使得在降温过程中的裂纹得以愈合, 导致样品的模量上升. 该方法测量的是样品的动力学模量(dynamical moduli): $Y^* = Y' + iY''$, 包括储能模量(实模量) Y' 和与样品的耗散行为相对应的虚模量 Y'' . 其特点是, 如果样品中产生应力裂纹和发生裂纹愈合过程, 能够实时检测到.

实验仪器为南京大学物理系自主知识产权的 RMS-L, 直接测量参量是衬底的共振频率(f_s)和耗散因子(Q_s^{-1}), 以及待测样品与衬底组成的复合体系的共振频率(f_c)和耗散因子(Q_c^{-1})随温度(T)的变化^[15-19]. 结合文献[15—18]所发展的 RMS-L 测量理

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10274028, 10774064), 新疆维吾尔自治区教育厅重点基金(批准号: 2008.1—2010.12)和伊犁师范学院重点基金(批准号: 2006.1—2008.12, 2007.1—2009.12)资助的课题.

[†] E-mail: ynhuang@nju.edu.cn

论,可以计算出待测样品的复杨氏模量 $Y^* = Y' + iY''$ 随 T 的变化.

本文中所用的簧片衬底为单晶硅,测量所得的簧片共振频率约 2 kHz. 为了增加测量的灵敏度和防止低温下空气对样品的污染,样品室被保持在 10^{-3} torr ($1 \text{ torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$) 的真空环境中. 降温速率约 2K/min,升温速率约 1 K/min.

3. 实验结果与分析讨论

实验结果表明,在裂纹产生与裂纹愈合过程中, Y'' 没有明显的变化,所以在本文中仅仅给出了 Y' 的结果. 图 1 中所所示的是邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯

在一次降温 and 升温循环中约化的实杨氏模量 Y' 随温度 T 变化的实验结果. 从图中可以发现,在降温过程中,在 220 K 以上,所有样品的 Y' 在实验误差范围内为 0,与预期的液态的切模量为 0 一致. 随着温度的继续降低, Y' 从高温的 0 值快速连续地上升,现象上这是一个从 0 模量到有限模量的固化转变过程. 为了以下描述的方便用 I 来表示该变化过程,如图 1 所示. 该固化过程是动力学玻璃化转变 (dynamic glass transition) 过程,这与文献 [15—19] 的结果一致. 而在升温过程的相应温区,邻苯二甲酸二甲酯系列材料的 Y' 由低温的有限值下降到一个趋于 0 的值,该过程对应动力学的液化过程,即逆动力学玻璃化转变^[15—19].

对低于动力学玻璃化转变温度的降温过程,开

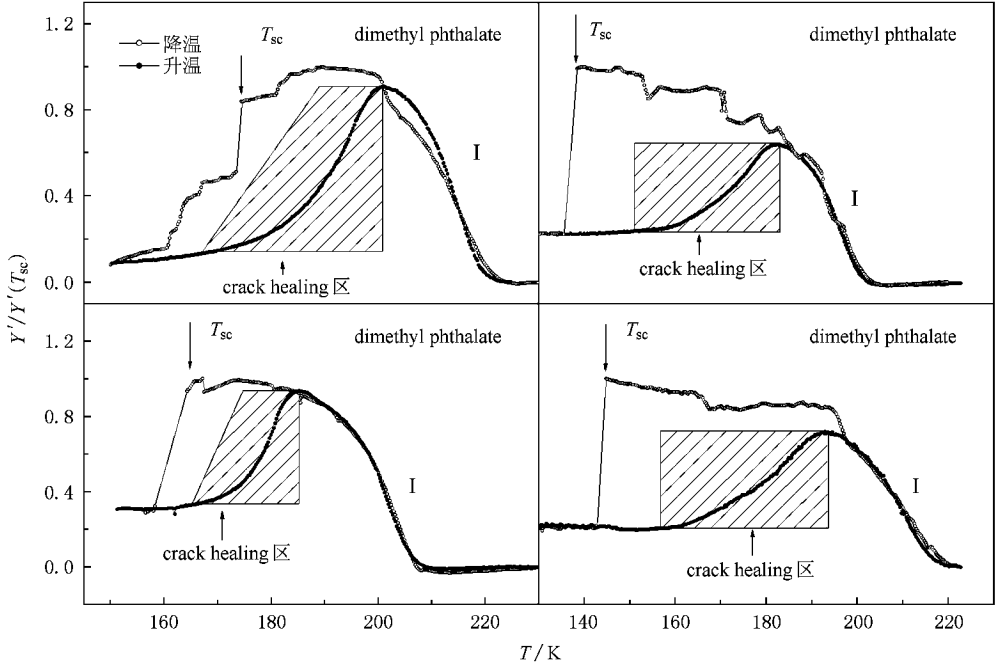


图 1 邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯在一次降温 and 升温循环中约化实杨氏模量 $Y'/Y'(T_{sc})$ 的实验结果

始时邻苯二甲酸二甲酯系列材料的 Y' 变化很小,但是当到达一定温度, Y' 突然不连续的下降到一个较小的值,这正是如文献 [14] 所述的裂纹产生过程,对应的温度为裂纹产生温度 T_{sc} . 值得指出的是,对每次降温过程,主要有一次裂纹产生过程,即有一次大的 Y' 的突然下降,有时还会伴随对应于 Y' 下降较小的裂纹产生过程(图 1). 另外,即便降温速率相同, T_{sc} 的位置和 Y' 下降的大小在不同的实验过程中也有显著的不同,与降温速率的依赖性至今也没有发

现规律.

对相继的低于 T_{sc} 的降温过程, Y' 一般有一个相对缓慢的下降过程. 在文献 [14] 中,将该现象解释为裂纹的相对小的调整引起的,但具体细节并不清楚.

在升温过程中,如图 1 的阴影部分所示,邻苯二甲酸二甲酯系列材料的 Y' 都快速地上升、直到一个最大值. 按照文献 [14] 的分析,该现象即为裂纹的愈合过程,相应的温度区域即为裂纹愈合区. 值得指

出的是, 尽管裂纹的产生在一定程度上是随机的, 这包括 T_{sc} 和 Y' 下降的大小, 但是对应于裂纹愈合过程的 Y' 的上升过程, 在实验误差范围内是完全可以重合的。

为了深入分析裂纹愈合的过程, 这里对图 1 中邻苯二甲酸二甲酯系列玻璃材料升温的 Y' 随 T 的关系进行了如下的微分 dY'/dT 操作, 结果如图 2 所示。这是由于: 1) dY'/dT 操作更能反映愈合过程中 Y' 随 T 的变化细节; 2) 由于本文实验是定升温速率测量, 所以 $dY'/dT \propto dY'/d(t \text{ 为时间})$, 因此愈合区域 dY'/dT 随 T 的变化还反映了裂纹的愈合速率。从图 2 中可以发现, 邻苯二甲酸二甲酯系列玻璃材

料的裂纹愈合速率的显著特征是都表现出尖锐的峰, 即存在一个明显的最大值。该最大值对应的温度可以作为定义裂纹愈合的特征温度, 即裂纹愈合温度 T_{ch} [14], 如图 2 所示。从图 2 还可以发现, 裂纹愈合速率峰是不对称的, 低温边宽而高温边窄, 即裂纹愈合在相对低的温度就已经开始, 并且占总的愈合量的比例较大, 反之高温裂纹愈合区域小, 占总的愈合量的比例也小。但是, 对应于上述过程的微观机理, 目前仍然不清楚。一种合理的可能起源是: 由于低温区存在 β 弛豫, 它必然对裂纹愈合产生贡献, 这与闻平和汪卫华等指出的 β 弛豫对玻璃材料的低温耗散的贡献一致 [21]。

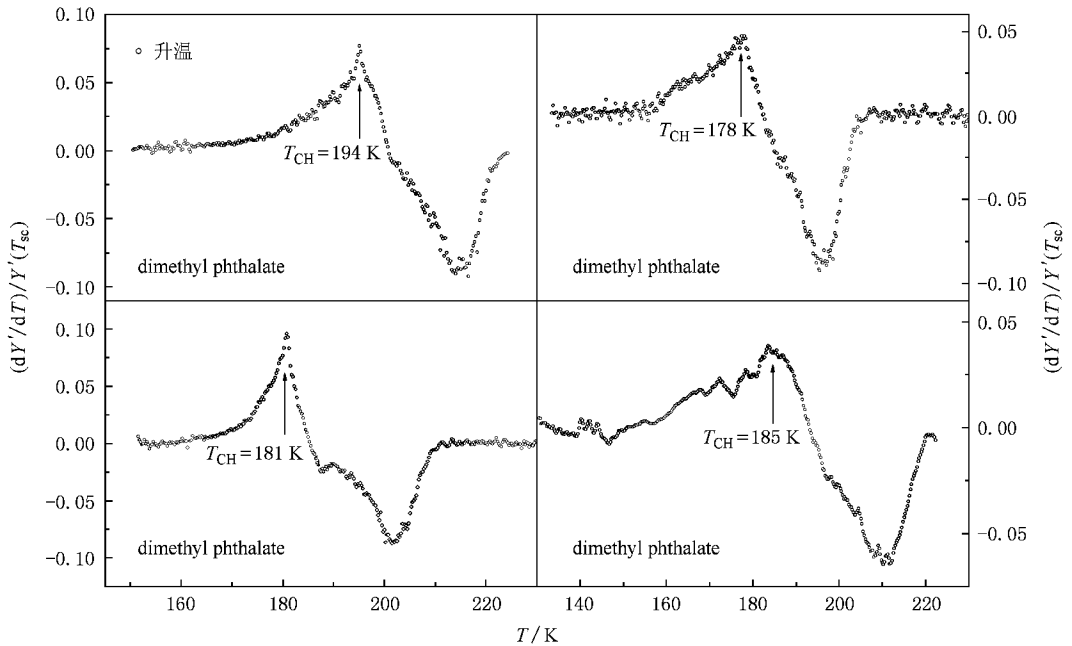


图 2 邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯在升温过程中约化实杨氏模量的温度微分 $(dY'/dT)/Y'(T_{sc})$ 结果

在文献 [14] 中, 黄以能等曾对 T_{ch} 与玻璃化转变温度 T_g 的可能关系进行了简单的讨论, 这里我们对由图 2 所得到的邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯系列玻璃材料 T_{ch} 与 T_g 进行了定量研究, 结果如图 3 所示。考虑到本文中实验测量的误差, 再考虑到其他方法确定 T_g 的误差 [20, 21], 对邻苯二甲酸二甲酯系列玻璃材料, 从图 3 的结果应该可以得出: $T_{ch} = T_g$ 。这表明, 裂纹愈合过程与玻璃化转变过程存在密切关系, 甚至可以认为是玻璃化转变过程导致了裂纹的愈合。这也进一步表明, 裂纹愈合过程的测量可能提供了一种表征玻璃化转变过程和研究玻璃化转变机理的新手段。

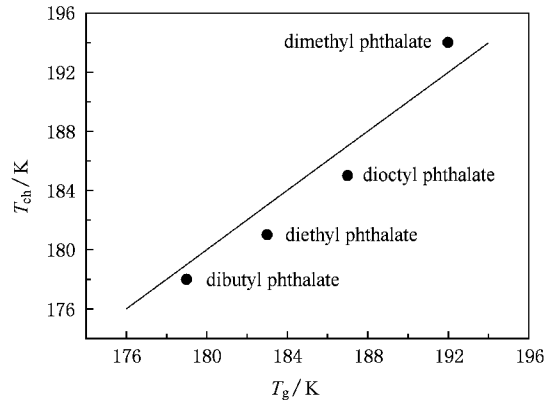


图 3 邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯系列材料的 T_{ch} 与 T_g 的关系图 (图中实线是 $T_{ch} = T_g$)

感谢南京大学化学与化工学院薛奇教授所在课题组提供的邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯

系列样品.感谢美国亚力桑娜大学 C. A. Angell 教授、中科院物理所汪卫华教授和闻平教授的极有启发的指导与讨论.

- [1] Liu Y H , Wang G , Wang R J , Zhao D Q , Pan X M , Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
- [2] Zhao Z F , Wen P , Sheck C H , Wang W H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174201
- [3] Huang Y N , Wang Y N , Riande E A 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 8503
- [4] Huang Y N , Saiz E , Ezquerro T A , 2002 *Macromolecules* **35** 1785
- [5] Huang Y N , Wang C J , Ngai K L , Wang Y N , Riande E 2002 *Phys. Rev. E* **64** 41202
- [6] Huang Y N , Wang C J , Riande E 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 144502
- [7] Liang J K , Fang C M , Huang Q Z 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 129 (in Chinese)[梁敬魁、房长明、黄清镇 1990 物理学报 **39** 129]
- [8] Xu Y F , Wang W K 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 555 (in Chinese) [徐应凡、王文魁 1990 物理学报 **39** 555]
- [9] Zheng F Q 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 262 (in Chinese)[郑福前 1991 物理学报 **39** 262]
- [10] Li X G , He Y Z 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 575 (in Chinese)[李晓光、何怡贞 1991 物理学报 **40** 575]
- [11] Zhao Z F , Zhang Z , Li Z , Wen P , Zhao D Q , Pan M X , Wang W L , Wang W H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 850 (in Chinese)[赵作峰、张 志、李 正、闻 平、赵德乾、潘明详、王万录、汪卫华 2004 物理学报 **53** 850]
- [12] Yu P , Bai H Y , Tang M B , Wang W L , Wang W H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 129 (in Chinese)[余 鹏、白海洋、汤美波、王万录、汪卫华 2005 物理学报 **54** 3284]
- [13] Guo L J , Shui J P , Chen G , Zhu Z G 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 300 (in Chinese)[郭丽君、水嘉鹏、陈 刚、朱震刚 2002 物理学报 **51** 300]
- [14] Wu W H , Zhang J L , Zhou H W , Huang Y N , Zhang L , Ying X N *Appl. Phys. Lett.* (已接受)
- [15] Ying X N , Yuan Y H , Zhang L , Huang Y N 2006 *Rev. Sci. Instrum.* **77** 053902
- [16] Ying X N , Yang N , Huang Y N 2005 国家发明专利 , 200510040643.X
- [17] Huang Y N , Zhang J L , Ying X N 2006 *Prog. Phys.* **26** 359 (in Chinese)[黄以能、张晋鲁、应学农 2006 物理学进展 **26** 359]
- [18] Ying X N , Yuan Y H , Zhang L , Huang Y N 2006 *Prog. Phys.* **26** 408 (in Chinese)[应学农、袁颖慙、张 亮、黄以能 2006 物理学进展 **26** 408]
- [19] Zhou H W , Zhang J L , Huang Y N , Ying X N , Zhang L , Wu W H , Shen Y F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6547 (in Chinese)[周恒为、张晋鲁、黄以能、应学农、张 亮、吴文惠、沈异凡 2007 物理学报 **56** 6547]
- [20] Paulus S , Bartos J , Sausa O , Kristiak J , Paluch M 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 104505
- [21] Sukeshini A M , Kulkarni A R , Sharme A 1998 *Solid State Ionics* **113** 179

Investigation on the crack healing effect in dimethyl phthalate series glassy materials^{*}

Guo Xiu-Zhen¹⁾ Zhou Heng-Wei^{1)†} Zhang Li-Li¹⁾ Wu Wen-Hui²⁾ Zhang Jin-Lu^{1)‡} Huang Yi-Neng^{1)‡}

1) *College of Physics and Electronic Information and Institute of Condensed Matter Physics and Design, Yili Normal University, Yining 835000, China*

2) *Department of Physics and National Lab of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*

(Received 6 November 2007; revised manuscript received 16 November 2007)

Abstract

The stress cracking and crack-healing effects in dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate and dioctyl phthalate series glassy materials was measured by the recently invented method (RMS-L-CH) which measures the stress cracking and crack healing in situ and further analysis and discussions on the crack healing phenomenon as well as its relation to the glass transition are presented. The results validate that the RMS-L-CH method is effective and may provide a new means to characterize the glass transition and to probe into the glass transition mechanism.

Keywords: crack healing, mechanical property, glass transition

PACC: 4636N, 6220, 6470P

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10274028, 10774064), the Research Foundation of Education Bureau of Xinjiang, China (Grant No. 2008.1—2010.12), and the Foundation of Yili Normal University (Grant Nos. 2006.1—2008.12, 2007.1—2009.12)

[†] E-mail: ynhuang@nju.edu.cn