

含能材料低温松弛 WLF 方程的两种求值法^{*}

刘子如 秦亚萍 孔扬辉 阴翠梅 罗 阳

(西安近代化学研究所, 西安, 710065)

摘 要: 通过玻璃化转变温度和表观活化能以及由 VFT 方程导得 WLF 方程粘弹系数的两种新计算方法。用该方法分别计算 10 个体系的粘弹系数, 结果表明, 用 DSC 技术可以获得 WLF 方程, 3 种计算方法获得的粘弹系数符合较好。

主题词: 高能材料, 粘弹性, 活化能, 转变温度

分类号: V511.1

TWO METHODS USED TO CALCULATE WLF EQUATION OF LOW TEMPERATURE RELAXATION FOR ENERGETIC MATERIALS

Liu Zirui Qin Yaping Kong Yanghui Yin Cuimei Luo Yang

(Xi'an Modern Chemical Research Inst., Xi'an, 710065)

Abstract: Two methods which were derived from the temperature and apparent activation energy at glass transition and from VFT equation were used to calculate the viscoelastic coefficients in WLF equation. The viscoelastic coefficients of ten systems were calculated with the two methods respectively. The results show that the WLF equation can be obtained by DSC, and the viscoelastic coefficients obtained from three methods are in good agreement.

Subject terms: Energetic material, Viscoelasticity, Activation energy, Transition temperature

1 引 言

为了证明用 DSC 测得数据的可靠性, 本文通过 WLF 方程粘弹系数与玻璃化转变温度、表观活化能以及 VFT 方程常数的关系, 提出了两种新的计算时温等效方程粘弹数的方法。同时, 基于已测的实验数据^[1], 用这两种方法计算了 10 个体系的粘弹系数, 并与实验结果进行了比较。

2 方法原理

2.1 由 E_a 和 T_g 求值法

当 $T_s = T_g$ 时, WLF 方程可表示成:

$$-\log a_t = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (1)$$

根据玻璃化转变表观活化能的定义^[2]:

^{*} 收稿日期: 1998-02-20, 修回日期: 1998-08-18

$$E_a = R \frac{d \ln a_T}{d(1/T)} \quad (2)$$

将式 (1) 代入式 (2) 中, 并令 $T = T_g$, 可得:

$$E_a = \frac{2.303 C'_1 T_g^2 R}{C'_2} \quad (3) \quad \text{或} \quad \frac{C'_1}{C'_2} = \frac{E_a}{2.303 R T_g^2} \quad (4)$$

另一方面, Adam 和 Gibbs 将位移因子对数方程 (LSF) 表示为^[3,4]:

$$-\log a_T = 2.303 (\Delta \mu S_c^* / k) \left[\frac{1}{T_s \cdot S_c(T_s)} - \frac{1}{T \cdot S_c(T)} \right] \quad (5)$$

其中, $\Delta \mu$ 为阻止单位链段协同重排的潜能; S_c^* 为临界构象熵; $S_c(T_s)$ 为在参考温度 T_s 下的构象熵; $S_c(T)$ 为在温度 T 时的构象熵; k 在玻兹曼常数。同时, LSF 方程也可以写成与 WLF 方程相似的形式:

$$-\log a_T = a_1 (T - T_s) / [a_2 + (T - T_s)]$$

LSF 方程的常数 a_1 和 a_2 与 WLF 方程的常数 C'_1 和 C'_2 相同, 即

$$C'_2 = a_2 = \frac{T_s \cdot \ln(T_s/T_2)}{\ln(T_s/T_2) + (1 + \frac{T_s}{T - T_s}) \ln(T/T_s)} \approx \frac{T_s (\ln T_s / T_2)}{1 + \ln(T_s / T_2)} \quad (6)$$

$$\text{当 } T_s = T_g \text{ 时, } T_g/T_2 = \exp(T_g/C'_2 - 1)^{-1} \quad (7)$$

其中, T_2 为构象熵为零的温度 (即热力学玻璃化转变温度)。对大多数物质而言^[5], 有 $T_g/T_2 = 1.30 \pm 0.084$, 把该关系代入式 (7) 可得:

$$C'_2 = 0.208 T_g \quad (8)$$

因此, 可通过式 (4) 和式 (8), 由 E_a 和 T_g 求得粘弹系数 C'_1 和 C'_2 。

2.2 VFT 方程求值法

Vogel-Fulcher-Tamann (VFT) 方程是描述过冷液体的粘流松弛时间和温度的关系:

$$\tau(T) = \tau_s \exp\left(\frac{\alpha}{T - T_0}\right) \quad (9) \quad \text{或: } f = A \exp\left[\frac{-B}{R(T - T_0)}\right] \quad (10)$$

其中, f 为频率; τ 为松弛时间; T_0 为特征温度; α, B 和 τ_s 为常数。

根据自由体积理论, 当 $T \geq T_g$ 时, VFT 方程与 WLF 方程是一致的^[5]。设 $C'_2 = T_g - T_0$ 将式 (1) 代入 WLF 方程, 并令 $T_s = T_g$, 则式 (1) 变成:

$$-\log a_T = C'_1 - \frac{C'_1 \cdot C'_2}{T - T_0} \quad (11)$$

由于 $a_T = \tau(T)/\tau(T_g)$, 代入式 (11), 可得:

$$\ln \tau(T) = [\ln \tau(T_g) - \frac{C'_1}{2.303}] + \frac{C'_1 \cdot C'_2}{2.303 (T - T_0)} \quad (12)$$

式 (12) 也可写成 VFT 方程的形式:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp[\alpha/T - T] \quad \alpha = C'_1 \cdot C'_2 / 2.303 \quad (13)$$

由于 $\tau \sim 1/\beta$, 因此, 可以用不同升 (降) 温速率 β 下的 T_g 数据, 拟合 VFT 方程式 (9), 由计算机选取最佳的 T_0 值, 使 $-\lg \beta$ 对 $1/(T_g - T_0)$ 的线性回归具有最大的相关系数和最大的精度。从拟合获得的 T_0 和 α 值, 经上述过程, 以及与 β 无关的 T_g^0 值, 可求出粘弹系数 C'_1 和 C'_2 。

3 结果与讨论

3.1 与升温速率无关的玻璃化转变温度

为了获得与升温速率 β 无关的玻璃化转变温度 T_g , 可将不同 β 下获得的 T_g 值, 按下述方程回归:

$$T_g = T_g^0 + \kappa\beta \tag{14}$$

式中 κ 为常数, 当 $\beta = 0$ 时, 则 $T_g = T_g^0$, T_g^0 是与 β 无关的玻璃化转变温度。

把文献 [1] 中获得的 10 个体系的 T_g 与 β 关系数据, 用式 (14) 处理, 获得 T_g^0 , T_g^0 与文献 [1] 表观活化能 E_a 见表 1。

Table 1 The glass transition temperature and apparent activation energy of samples

Sample	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	T_g^0/K	Sample	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	T_g^0/K
NENB	252.3	208.8	GAP9771	236.0	213.0
NENB1	214.1	209.9	GAP9772	170.6	214.7
NENB2	191.4	211.2	NR1114	307.3	207.7
NENB3	226.5	213.3	NR1147	219.4	207.3
GAP9770	125.3	217.0	D5	366.6	236.3

3.2 两种新方法求出的粘弹系数

用表 1 中的 E_a 和 T_g^0 数据, 按式(4)和式(8), 可计算 10 个体系的 C'_1 和 C'_2 。为了区别, 将前文中通过 WLF 方程和活化能方程获得 C'_1 和 C'_2 的方法^[1] 称为方法 I, 而这种由 E_a 和 T_g 求值的方法称为方法 II。将文献[1]中的不同 β 下的 T_g 数据, 按式(9)拟合, 将获得的 T_0 和 α 及表 1 中 T_g^0 值代入式(11)和式(13), 计算 C'_1 和 C'_2 值。这种由 VFT 方程拟合法称为方法 III。由 3 种方法获得的 WLF 方程中的粘弹系数 C'_1 和 C'_2 值均列于表 2。

Table 2 The viscoelastic coefficients C'_1 and C'_2 of WLF equation from three calculate methods

Sample	Method I		Method II		Method III	
	C'_1	C'_2	C'_1	C'_2	C'_1	C'_2
NENB	14.32	43.0	13.12	43.4	13.39	42.4
NENB1	11.57	43.4	11.07	43.6	12.00	44.6
NENB2	10.58	43.8	9.84	43.9	10.47	43.9
NENB3	13.18	43.8	11.53	44.3	11.72	43.2
GAP9770	7.22	45.1	6.27	45.1	6.81	44.8
GAP9771	7.23	44.5	12.03	44.3	12.55	42.7
GAP9772	7.00	45.1	8.63	44.6	9.89	46.0
NR1144	13.85	44.0	16.06	43.2	16.88	43.6
NR1147	7.44	43.1	11.49	43.1	12.02	43.1
D5	18.57	47.8	16.84	49.1	16.30	46.8

从表 2 的数据可知, 3 种不同方法求得的 10 个体系的 C'_1 和 C'_2 彼此符合较好, 尤其是 C'_2 值符合得更好。除了 GAP9771, NR1144 和 NR1147 用方法 I 求出的 C'_1 值与方法 II 和 III 求出的值相比有较大极差外, 其余所有 C'_1 值的极差都不超过 2.3, 而 3 种方法计算的 C'_2 值的极差均不超过 2.3。这说明本文提出的 WLF 方程中常数 C'_1 和 C'_2 的 3 种计算方法都是可行的, 计算是正确的。

此外, 从 NENB 系列试样的测定和计算结果可知, 随着 NENB 中固体填料的增加, T_g 逐渐从 208.8K 上升至 213.3K, 玻璃化转变表观活化能 E_a 逐渐减小 (NENB3 除外), 并且 C'_1 值也随之下降, 但 C'_2 的值几乎不变。

根据自由体积理论^[2], 有

$$f_g = \frac{B}{2.303C'_1} \quad (15)$$

$$a_f = f_g/C'_2 \quad (16)$$

其中, f_g 为玻璃化转变温度时的自由体积分数; a_f 为自由体积膨胀系数; B 为常数。

从式 (15) 可知, C'_1 下降则 f_g 增大, 可见在 NENB 胶片中随着加入填料的增加, 则体系的自由体积分数增加, 而由 (16) 式可预测膨胀系数将增大。

参 考 文 献

- 1 秦亚萍, 刘子如. 含能材料低温松弛的 DSC 研究. 推进技术, 1998, 19 (6)
- 2 Lomellini P. Williams-Landel-Ferry versus arrhenius behaviour: polystyrene melt viscoelasticity revised. Polymer, 1992, 33
- 3 Adam G, Gibbs J H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. The Journal of Chemical Physics, 1965, 43
- 4 Goldstein P, Castillo L F, Garcia-Colin L S. Determination of the isoentropic temperature in the glass transition. Macromolecules, 1993, 26
- 5 Dubey K S, Ramachandrarao P, Lele S. On the estimation of the Kauzmann temperature from relaxation data. Polymer, 1987, 28