

# 非晶聚苯乙烯和 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 玻璃化转变中 比热变化的机理和定量研究

姜文龙<sup>†</sup>

(奎克化学(中国)有限公司技术部, 上海 201112)

(2020年3月4日收到; 2020年4月1日收到修改稿)

玻璃化转变的本质是现代凝聚态物理中最有趣的问题之一. 有理论认为高分子玻璃化转变的本质是: 当主链原子的扩散运动概率  $P$  小于  $e^{-2e^3}$  时, 必有比例不小于  $1 + 2e^3/\ln P$  的主链原子扩散运动被冻结. 以该理论的模量温度公式拟合文献的聚苯乙烯模量温度曲线, 得到聚苯乙烯的自由体积膨胀系数值在 (0.00045, 0.00052) 之间. 以此理论为基础推导得到了玻璃化转变中的比热温度公式: 玻璃化转变中的材料是橡胶和玻璃的混合物, 其中橡胶的比例是自由体积分数的链段中主链原子数次方, 总比热等于两组分各自的比热和比例之积的和. 用聚苯乙烯检验了该比热温度公式, 将计算得到的聚苯乙烯自由体积膨胀系数代入比热温度公式, 不需拟合任何参数公式就能够精准地定量描述聚苯乙烯玻璃化转变中的比热温度关系. 据分析, 聚苯乙烯的玻璃化转变过程是主链原子的扩散运动被激活或者被冻结的过程, 这和非晶合金相关研究结论一致. 以主链原子为摩尔计量单元时, 聚苯乙烯转变中的比热变化为  $1.61R$  ( $R$  为气体常数), 这和非晶合金玻璃化转变中比热变化约为  $1.5R$  的规律一致. 这些一致的结论预示非晶合金的玻璃化转变和聚苯乙烯的玻璃化转变具有相同的本质, 以此出发, 提出并证明了非晶合金  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  和聚苯乙烯的比热温度公式是一致的.

**关键词:** 玻璃化转变, 比热温度公式, 非晶合金, 聚苯乙烯

**PACS:** 64.70.Q-, 64.70.P-

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200331

## 1 引言

玻璃化转变是指冷凝过程中没有发生结晶, 而是转变成非晶态固体的一个过程. 从 20 世纪初开始凝聚态物理学家就一直在观察、总结和 research 玻璃化转变过程中材料的状态和运动的变化.

玻璃转变过程中会伴随着热力学量的变化<sup>[1]</sup>, 最典型的就是在转变过程中会有一个非常明显的比热变化. 玻璃化转变的比热变化在比热温度曲线上的形状就像一个台阶, 称为比热台阶. 比热台阶现象存在于所有类型的玻璃化转变中<sup>[2]</sup>, 其中尤为特别的是非晶合金的比热台阶. 实验发现, 非晶由液体转变成非晶时比热的变化均约为  $1.5R$ <sup>[3-6]</sup>,

$R$  为气体常数. 有研究认为原因是金属液体比非晶金属多了 3 个运动自由度<sup>[6]</sup>, 这 3 个运动自由度来自于金属原子的平移扩散运动行为, 金属液体玻璃化转变成非晶金属过程中原子的平移扩散运动被冻结<sup>[6]</sup>.

玻璃化转变过程会伴随着弛豫的变化<sup>[7,8]</sup>, 这反映玻璃化转变中材料中粒子运动的变化.  $\alpha$  弛豫是体系多数粒子大尺度的运动, 主要存在于过冷液体中<sup>[9]</sup>. 经过玻璃化转变,  $\alpha$  弛豫会在非晶态被冻结<sup>[9]</sup>, 实质上玻璃化转变对应过冷液体的弛豫的变化<sup>[10]</sup>, 玻璃化转变对应材料中粒子的大规模、大范围的运动冻结或者激活的过程.

非晶合金比热台阶的研究表明非晶合金的比热变化来自于玻璃化转变中非晶合金的平移扩散

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [guihuashu@126.com](mailto:guihuashu@126.com)

运动的变化,那么其他非晶材料玻璃化转变中比热的变化可能也来自于该非晶材料中粒子的大规模、大范围的运动的变化.这样依据玻璃化转变中粒子的运动变化来定量描述转变中的比热变化也是一条可行的研究思路.本文即沿着这一思路展开研究.

本文选择了聚苯乙烯作为研究对象,这是因为目前聚苯乙烯的玻璃化转变研究较为成熟.已有文献详细阐述了聚苯乙烯在示差扫描量热法(DSC)升温测试过程中的热流组成<sup>[11]</sup>.卢新亚和姜炳政<sup>[12]</sup>研究了聚苯乙烯的链段长度和僵硬因子的关系.自由体积理论依据 Williams-Landel-Ferry 方程给出了高分子的自由体积分数随温度变化经验式<sup>[13]</sup>.Turnbull 从理论上得到了自由体积分数和运动概率的关系<sup>[14]</sup>.因为有了这些研究基础,所以研究以聚苯乙烯为入口是一个很好的选择.

本文想通过研究玻璃化转变中的运动变化来定量描述玻璃化转变的比热变化,那么研究的核心必然是确定玻璃化转变中的比热温度公式.因此本文需要找到一个理论能够推导出符合实验的比热温度公式.2019年有理论以主链原子运动冻结为基础推导了高分子的模量温度公式,并且公式计算结果符合实验<sup>[15]</sup>,本文同样以主链原子的冻结假说为基础来描述玻璃化转变中的比热变化,以期能得到一个正确的比热温度公式.

## 2 理论基础

若一个体系的某一运动需要  $m$  个变量描述.可以做如下假设:

1) 任一运动状态均可用一个含  $m$  个变量的函数描述;

2) 运动是在不同的物理状态下完成的.对于其中一个物理状态,它的独立变量是不变的,记为  $(a_1, a_2, \dots, a_m)$ ,那么这个物理状态下运动对应的函数形式只能是  $f(a_1, a_2, \dots, a_m)$ ,其中  $a_1, a_2, \dots, a_m$  相互独立;

3) 所有物理状态等数学概率.

假设 3 是依据统计热力学的基本假设而做出的假设<sup>[16]</sup>.

假设 2 是一个合理假设,本文认为,对于一个具体的物理状态,它的物理量(变量)关系必定是确定而且唯一的.这是本文的根本假设,这表明仅

用一个物理状态不能表示所有的函数,即仅用一个物理状态不能完备描述这一运动,换言之这一运动对应的物理状态应不止一个.以这 3 个假设计算得到这一运动对应的物理状态的个数是一个定值<sup>[15]</sup>  $e^m$ ,  $e$  为自然常数.

粒子运动存在能垒,所以对于体系中的任一粒子,它有两种运动状态,能运动和不能运动.体系中的不同粒子处于不同的运动状态,使得体系处于不同的物理状态.根据上面的分析,体系中物理状态的总数是不变的,为  $e^m$ ,某一物理状态要想存在,它的概率必须大于  $e^{-m}$ <sup>[15]</sup>.

基于以上,数学计算后可以预言存在着这样的一个相变:当粒子的某一运动概率  $P$  小于  $e^{-e^3}$  时,必有比例不小于  $1 + e^3/\ln P$  的粒子这一运动被冻结<sup>[15]</sup>.本文认为玻璃化转变属于这一相变<sup>[15]</sup>.具体延伸到高分子体系,对于一个高分子链,确定  $N$  个主链碳原子构象需要确定  $2N$  个粒子的位置(对于主链上的杂原子,如氮氧原子,可将原子中的电子对作为侧基),即  $N$  个主链碳原子的高分子链的物理状态数相当于  $2N$  个粒子的系统的物理状态数,可得:当高分子中单个主链原子扩散运动概率  $P$  小于  $e^{-2e^3}$  时,必有一部分主链原子的扩散运动会被冻结,将被冻结的主链原子的比例记为  $G$ ,  $G \geq 1 + 2e^3/\ln P$ <sup>[15]</sup>.文献<sup>[15]</sup>中计算运动概率使用的公式是计算扩散运动的概率公式 Turnbull-Cohen 方程<sup>[14,15]</sup>,这表明主链原子被冻结的运动是扩散运动.结合 Turnbull-Cohen 方程可得,当高分子的自由体积分数  $f$  小于  $1/(2e^3)$  时,必有比例不小于  $1 - 2e^3 f$  的主链原子扩散运动被冻结<sup>[15]</sup>.本文自由体积分数定义沿用文献<sup>[15]</sup>的定义,  $f = -1/\ln P$ .结合文献<sup>[14]</sup>的分析,  $f$  的数值等于  $V_f/(BV_0)$ ,  $V_f$  为自由体积,  $V_0$  为占有体积,  $B$  是材料常数.

新假说认为链段短程扩散运动对模量的贡献基本是由冻结系数最小的状态提供的<sup>[15]</sup>,并由此计算得到玻璃化转变中高模量区域非晶乙烯类链骨架高分子的模量温度方程是<sup>[15]</sup>

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_g} + \frac{1}{6\rho RT} (2e^3 f)^b, \quad (1)$$

温度  $T$  时自由体积分数  $f$  是<sup>[13]</sup>

$$f = f_s + a_f(T - T_s), \quad (2)$$

乙烯类链骨架高分子  $b$  满足<sup>[12]</sup>

$$b = 2\delta^2, \quad (3)$$

其中  $E$  为高分子的拉伸模量,  $E_g$  为普弹形变拉伸模量,  $\rho$  为高分子的密度,  $R$  为气体常数,  $T$  为温度,  $b$  为一个链段中的主链碳原子数,  $\delta$  为僵硬因子 (空间位阻参数)<sup>[12]</sup>,  $a_f$  为自由体积膨胀系数,  $M$  是一个结构单元的分子量;  $T_s$  代表是参考点温度,  $E_s$  为在温度  $T_s$  时高分子拉伸模量, 参考点  $s$  的选取原则是  $\log E_s$  约等于  $\log E_g - 0.5$ ,  $f_s$  为温度  $T_s$  时的自由体积分数.

由于 (1) 式和 (3) 式的原因, 本文只讨论乙烯类链骨架高分子, 本文中的高分子均特指乙烯类链骨架高分子.

### 3 比热温度公式的推导

高分子中独立运动单元是链段, 链段是由  $b$  个主链原子构成的. 当非晶高分子的自由体积分数  $f$  小于  $1/(2e^3)$  时, 扩散运动的主链原子的比例不大于  $2e^3 f$ . 单个链段中的主链碳原子数是  $b$ , 那么链段的短程扩散运动需要这  $b$  个主链原子一起扩散运动, 那么短程扩散运动的链段的比例不大于  $(2e^3 f)^b$ . 文献 [15] 在推导转变区内的模量温度方程时, 假设链段的短程扩散运动可认为是由链段短程扩散运动比例为  $(2e^3 f)^b$  的状态提供的, 得到的结果和实验符合得很好. 本文继续沿用这一假设, 链段短程扩散运动贡献的比热可认为是由链段短程扩散运动比例为  $(2e^3 f)^b$  的状态贡献的, 这一状态下的高分子是橡胶和玻璃的混合态, 橡胶 (链段短程扩散运动激活<sup>[17]</sup>) 的比例为  $(2e^3 f)^b$ , 玻璃 (链段短程扩散运动冻结<sup>[17]</sup>) 的比例为  $1 - (2e^3 f)^b$ , 那么转变区内高分子的比热  $C_p$  为

$$\begin{aligned} C_p &= (2e^3 f)^b C_{pr} + [1 - (2e^3 f)^b] C_{pg} \\ &= C_{pg} + (2e^3 f)^b \times (C_{pr} - C_{pg}), \end{aligned} \quad (4)$$

其中  $C_{pr}$  是该温度下高分子是橡胶时的比热,  $C_{pg}$  是该温度下高分子是玻璃时的比热.

令  $T_c$  时  $f = \frac{1}{2e^3}$ . 自由体积的膨胀系数是  $a_f$ ,

$$\log E = \log \left( 10^{-9.25} + \frac{10^{-4.67}}{T + 273.1} \{2e^3 [0.01730 + a_f(T - 86.1)]\}^{10.67} \right)^{-1},$$

$$\log E = \log \left( 10^{-9.25} + \frac{10^{-4.67}}{T + 273.1} \{2e^3 [0.01733 + a_f(T - 92.0)]\}^{10.67} \right)^{-1},$$

则温度  $T$  时自由体积分数是

$$f = \frac{1}{2e^3} + a_f(T - T_c). \quad (5)$$

联立 (4) 式和 (5) 式可得

$$C_p = C_{pg} + (C_{pr} - C_{pg}) [1 + 2e^3 a_f(T - T_c)]^b. \quad (6)$$

可知, 当  $T$  远小于  $T_c$  时, 高分子是玻璃, 此时高分子的比热  $C_p = C_{pg}$ ; 当  $T$  大于  $T_c$  时, 高分子是橡胶, 此时高分子的比热  $C_p = C_{pr}$ . 根据 (6) 式可知,  $T_c$  时  $C_p = C_{pr}$ . 即比热是从  $T_c$  时开始变化,  $T_c$  对应的是玻璃化转变中比热温度曲线图上转变开始的温度.

## 4 聚苯乙烯的比热温度曲线

### 4.1 确定自由体积膨胀系数

由 (6) 式可知, 如要计算模量, 则必须先确定自由体积膨胀系数. 本节的目的是通过拟合聚苯乙烯的模量温度曲线来确定聚苯乙烯的自由体积膨胀系数的值.

由 (1) — (3) 式可知, 计算模量所需的参数是  $E_g$ ,  $T_s$ ,  $E_s$ ,  $\delta$ ,  $M$ ,  $\rho$  和  $a_f$ .  $E_g$ ,  $T_s$  和  $E_s$  均可以由模量温度试验曲线直接读取,  $\delta$ ,  $M$  和  $\rho$  可通过查找文献获得, 剩下的  $a_f$  则必须在计算中确定.

下面通过拟合模量温度曲线来确定聚苯乙烯的  $a_f$ . 其中聚苯乙烯的基础理化数据如下:  $\rho$  为  $1050 \text{ kg/m}^3$ <sup>[18]</sup>,  $M$  为  $0.104 \text{ kg/mol}$ <sup>[18]</sup>,  $\delta$  随温度变化很小, 所以  $\delta$  可取  $\delta_{T_g}$  值为  $2.31$ <sup>[12]</sup>. 不同分子量的聚苯乙烯的拉伸应力松弛实验数据取自文献 [17] 的图 2-2. 由模量温度曲线图<sup>[17]</sup> 可以读出聚苯乙烯玻璃态的对数模量  $\log E_g$  是  $9.25 \text{ Pa}$ . 选  $\log E_s$  为  $8.75 \text{ Pa}$  的点为参考点  $s$ , 从曲线读取分子量小于  $15000$ 、大于  $15000$  和等于  $217000$  的聚苯乙烯在参考点  $s$  的温度  $T_s$  依次为  $86.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $92.0 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $94.8 \text{ }^\circ\text{C}$ , 计算得到  $f_s$  依次为  $0.01730$ ,  $0.01733$  和  $0.01734$ . 将所有数据代入模量温度公式 (1), 分子量小于  $15000$ 、大于  $15000$  和等于  $217000$  的聚苯乙烯在高模量区域内计算曲线的模量温度公式依次为



$$\log E = \log \left( 10^{-9.25} + \frac{10^{-4.67}}{T + 273.1} \{ 2e^3 [0.01734 + a_f (T - 94.8)] \}^{10.67} \right)^{-1}$$

$a_f$  取不同值拟合得到的聚苯乙烯的模量-温度曲线如图 1 所示. 通过比较拟合图发现, 当  $a_f$  取值 0.00048 时, 计算曲线和实验曲线最为符合; 当  $a_f$  取值 0.00045 或者 0.00052 时, 拟合匹配性较  $a_f$  取值 0.00048 时的差. 当拟合值是真实值时, 拟合曲线和实验曲线是最接近的, 所以聚苯乙烯的  $a_f$  真实值应该在 (0.00045, 0.00052) 范围内.

此节检验的对数模量范围约为 9.2—8.6 Pa, 代入计算可得对应的自由体积范围为 0.013—0.018. 结合 (1)—(3) 式,  $E_g$  和  $\frac{6\rho RT}{bM}$  随温度变化远比  $(2e^3 f)^b$  随温度变化小, 所以模量随温度变化可以认为只与  $(2e^3 f)^b$  随温度变化有关, 拟合  $a_f$  就是使得拟合范围内模量和温度的关系符合实验, 也就是使得拟合范围内  $(2e^3 f)^b$  和温度的关系符合实验. 结合 (1)—(3) 式和拟合分析的过程可知, 拟合  $a_f$  就是使得拟合范围内  $\{ 2e^3 [f_s + a_f (T - T_s)] \}^b$  和温度的关系符合实验, 其中  $T_s$  不由拟合确定.

### 4.2 计算比热温度曲线

图 2 是不同降温速度下的聚苯乙烯 DSC 曲线图, 纵坐标归一化比热为实验计算值. 图中的曲线取自文献 [19, 20], 这些曲线均是实验实测的, 是聚苯乙烯先降温后升温然后通过 DSC 测量的升温过程中的归一化比热温度数据, 详细的测量步骤请查看文献原文.

从图 2(a) 可以看到 DSC 曲线会有吸热峰出现, 从图 2(a) 可以看到降温速度越大吸热峰越小, 在降温速度为 100 K/min 时吸热峰已经非常小了. 做辅助线如图 2, 可以看到随着降温速度的增加, 辅助线以上的部分 (吸热峰) 越来越小, 可以假设在一个合适的降温速度下, 辅助线以上的部分会完全消失, 吸热峰为 0. 观察图 2(a), 随着降温速度的增加, 辅助线以上部分的变化远远大于辅助线以下部分的变化. 特别是根据图 2(b), 可以看到降温速度由 20 K/min 变成 100 K/min, 辅助线以上的部分变化很大, 而辅助线以下的部分基本不变, 据此可以认为继续增加降温速度, 辅助线以上部分会迅速变成零, 而辅助线以下部分会基本不变, 即可以认为这个合适降温速度下的 DSC 曲线辅助线以下部分就是 100 K/min 的 DSC 曲线在辅助线以下

部分, 这个合适降温速度下的 DSC 曲线辅助线以上部分就是该温度区间的辅助线.

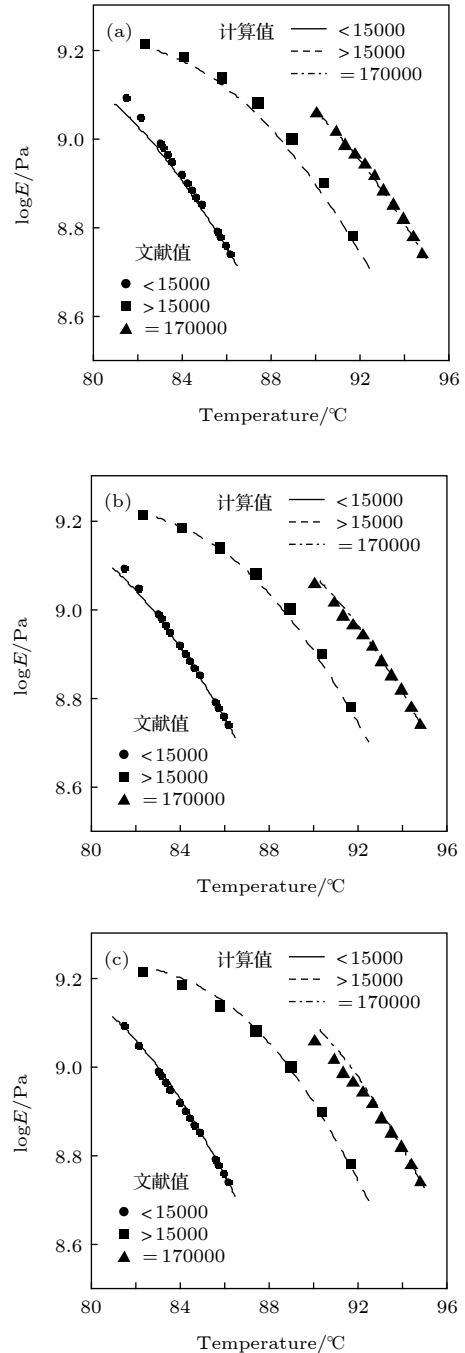


图 1 以不同  $a_f$  值拟合的不同分子量的聚苯乙烯的模量-温度曲线 (文献值的原数据取自文献 [17]) (a)  $a_f = 0.00045$ ; (b)  $a_f = 0.00048$ ; (c)  $a_f = 0.00052$

Fig. 1. Modulus-temperature curves of polystyrene at different molecular weight under different  $a_f$  (The source data of the reference values marked in panel are extracted from Ref. [17]): (a)  $a_f = 0.00045$ ; (b)  $a_f = 0.00048$ ; (c)  $a_f = 0.00052$ .

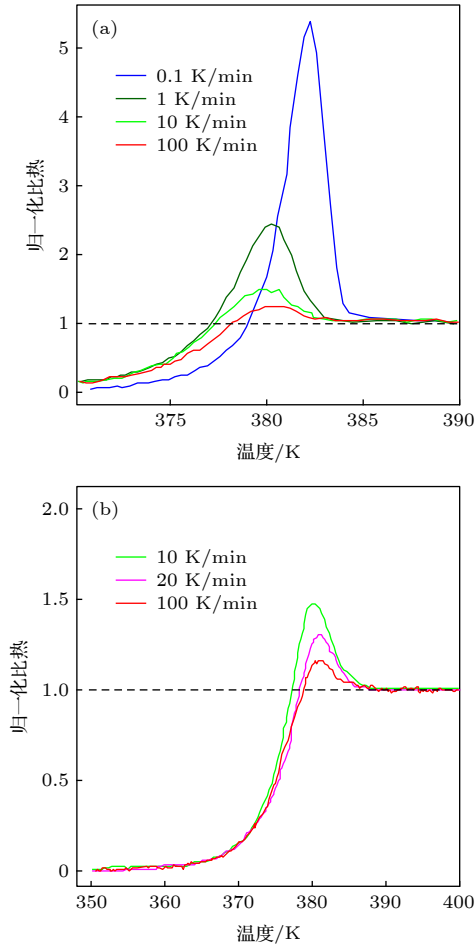


图 2 不同降温速度后升温的聚苯乙烯的 DSC 测试结果 [19,20] (a) 0.1, 1, 10, 100 K/min; (b) 10, 20, 100 K/min  
Fig. 2. DSC experimental results of polystyrene recorded after cooling at different cooling rates [19,20]: (a) 0.1, 1, 10, 100 K/min; (b) 10, 20, 100 K/min.

根据文献 [11], 聚合物在 DSC 升温测试中的归一化比热变化有两个来源: 一部分是由玻璃化转变中玻璃组分减少引起的, 另一部分是由滞后焓回复引起的. 升温过程中, 高分子中玻璃组分随温度单调减少, 所以玻璃转变中的玻璃组分减少是会产生比热峰的, 吸热峰就是由滞后焓的回复引起的. 当高分子是玻璃时, 滞后焓回复引起的归一化比热为零 [11]; 当高分子是橡胶时, 滞后焓回复引发的归一化比热也为零 [11]; 那么若玻璃化转变区内滞后焓引起的归一化比热不为零, 则其归一化比热温度曲线上必存在一个峰. 依据这样分析, 若某 DSC 测试得到的曲线吸热峰为零, 那么此条曲线中滞后焓回复引起的归一化比热变化也为零, 这条 DSC 曲线就是材料本身的归一化比热温度曲线. 再结合上述分析, 作聚苯乙烯的归一化比热温度曲线如图 3 中圆点线 (100 K/min 的 DSC 曲线

实验数据取自文献 [20]), 其纵坐标变量为归一化比热的实验值  $C_{p,e}^N$ .  $C_{p,e}^N$  的计算公式 [19,20] 为

$$C_{p,e}^N = \frac{C_p(T) - C_{pg}(T)}{C_{pr}(T) - C_{pg}(T)}. \quad (7)$$

将 (6) 式代入 (7) 式可得  $T \leq T_c$  时 (玻璃化转变区)  $C_{p,e}^N$  的理论值  $C_p^N$  为

$$C_p^N = [1 + 2e^3 a_f (T - T_c)]^b, \quad (8)$$

当  $T > T_c$  时,  $C_p = C_{pr}$ , 代入 (7) 式可得

$$C_p^N = 1. \quad (9)$$

查文献 [12] 可知聚苯乙烯的  $\delta = 2.31$ ,  $b = 2\delta^2$ , 进而可得  $b = 10.67$ . 从图 3 中的圆点曲线中读出曲线发生转变的温度  $T_c$  为 378.7 K. 根据 4.1 节的计算, 聚苯乙烯的  $a_f$  真实值应该在 (0.00045,

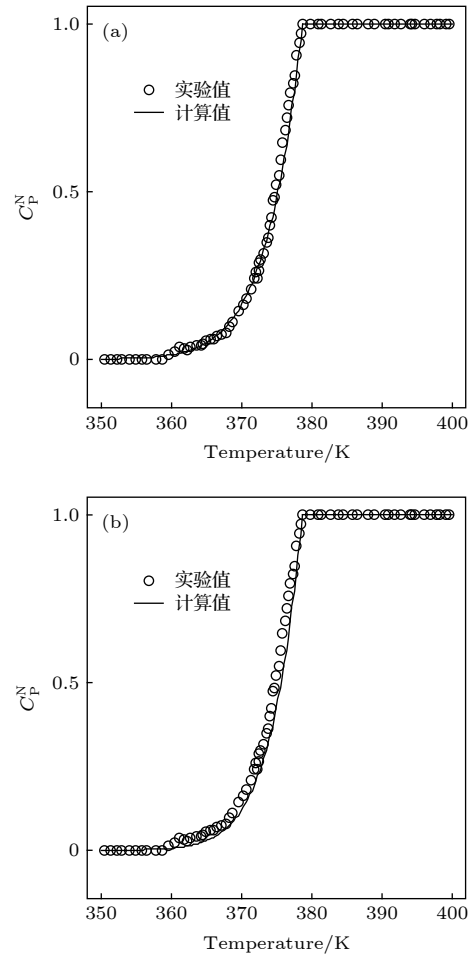


图 3 不同  $a_f$  值的聚苯乙烯的  $C_p^N$  的实验值和计算值 (实验值的原数据取自文献 [20]) (a)  $a_f = 0.00045$ ; (b)  $a_f = 0.00052$

Fig. 3. Experimental and predicted  $C_p^N$  of PS at different  $a_f$  (The source data of the experimental values marked in panel are extracted from Ref. [20]): (a)  $a_f = 0.00045$ ; (b)  $a_f = 0.00052$ .

0.00052) 内. 图 3 是  $a_f$  取值 0.00045 和 0.00052 时以 (8) 式和 (9) 式所做的图, 可以发现这两个  $a_f$  拟合得到的理论计算值非常接近且都与实验值符合得非常好, 这说明按  $a_f$  真实值计算的理论值也应与实验值符合得非常好.

本节聚苯乙烯的  $a_f$  是通过拟合模量温度曲线得到的, 由 4.1 节的分析可知拟合  $a_f$  就是使得拟合范围内  $\{2e^3 [f_s + a_f(T - T_s)]\}^b$  和温度的关系符合实验, 其中  $T_s$  不由拟合确定. 换句话说, 拟合  $a_f$  就是只是使得拟合范围内  $\{2e^3 [f_s + a_f(T - T_s)]\}^b$  和温度的关系曲线形状符合实验, 但并不会使得  $T_s$  符合实验. 结合 (8) 式, 拟合  $a_f$  只会使得拟合范围内的  $C_p^N$  值和温度的关系曲线形状符合实验, 但并不会使得这段曲线的起点温度和实验曲线的起点温度符合. 根据 4.1 节的计算, 拟合  $a_f$  值所用的自由体积范围为 0.013—0.018, 结合 (8) 式可知对应的  $C_p^N$  范围为 0.001—0.03. 即拟合  $a_f$  只会使得拟合范围 ( $C_p^N$  范围为 0.001—0.03) 内  $C_p^N$  和温度的关系曲线形状符合实验, 且不能确定拟合范围起始点 ( $C_p^N$  为 0.03) 的温度, 从图 3 可以很明显看出拟合  $a_f$  并不影响检验比热温度公式, 本节的检验是有效的.

从计算推导过程中可以很清晰地看到, 聚苯乙烯玻璃化转变开始时 ( $T_c$  时) 自由体积分数为  $\frac{1}{2e^3}$ . 自由体积理论认为, 玻璃化转变开始时自由体积分数是  $\frac{1}{2.303 \times 17.44}$  [13]. 计算可得  $\frac{2.303 \times 17.44}{2e^3} = 0.9998$ , 本文计算得到的聚苯乙烯玻璃化转变开始时的自由体积分数和自由体积理论认为的玻璃化转变开始时的自由体积分数是一致的, 这是本文计算正确性的一个佐证.

## 5 玻璃化转变中的运动变化

根据第 3 节, 当聚苯乙烯的自由体积分数  $f$  小于  $\frac{1}{2e^3}$  时, 扩散运动的主链原子的比例不大于  $2e^3 f$ , 短程扩散运动的链段的比例不大于  $(2e^3 f)^b$ . 结合第 4 节的分析和图 3 可知: 当温度大于 378.7 K 时, 聚苯乙烯是橡胶, 没有链段短程扩散运动冻结; 计算可得在 360 K 时聚苯乙烯中短程扩散运动的链段的比例不大于 0.008, 可以认为 360 K 时聚苯乙烯中的链段短程扩散运动基本已经全部冻结了. 聚苯乙烯玻璃化转变是链段短程扩散运动冻结或

者激活的过程.

高分子的构型 (高分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列) 是稳定的, 要改变构型必须经过化学键的断裂和重组. 很明显, 主链原子的扩散运动并不会改变构型. 那么由于构型的限制, 一个主链原子扩散运动 (一种明显位移的运动 [14]) 时, 该主链原子的周围原子必须随着这个主链原子一起进行一个明显位移的运动. 橡胶和玻璃在玻璃化转变区间内高分子链已经不能整体平移了, 较小的运动单元 (如侧基、支链和小链节) 运动的位移不能明显 [13], 位移能明显的运动只有链段的短程扩散运动. 据此可知高分子链段的短程扩散运动的冻结或者激活也会造成主链原子的扩散运动的冻结或者激活. 聚苯乙烯玻璃化转变是链段短程扩散运动冻结或者激活的过程, 那么同时, 聚苯乙烯玻璃化转变也是主链原子的扩散运动冻结或者激活的过程.

由文献 [12] 可知, 以重复单元作为摩尔量计数单元时, 聚苯乙烯玻璃化转变的比热变化是  $26.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 聚苯乙烯的重复单元是  $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ , 一个重复单元中有 2 个主链碳原子, 那么以主链原子作为摩尔量计数单元, 玻璃化转变的比热变化等于  $26.8 \div 2 = 13.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 约等于  $1.61R$ . 非晶合金玻璃化转变比热变化基本约等于  $1.5R$  [3-6], 可以看到, 聚苯乙烯也符合这一规律. 非晶合金相关研究认为, 非晶合金原子平移扩散运动的比热贡献为  $1.5R$  [3], 非晶合金玻璃化转变是原子平移扩散运动被激活或者被冻结的过程 [3], 这个结论和本文分析得到的聚苯乙烯玻璃化转变结论相似. 这些相似预示着聚苯乙烯的玻璃化转变和非晶合金的玻璃化转变有着同样的本质, 且聚苯乙烯玻璃化转变的单元是主链原子, 而不是链段.

## 6 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 的比热温度公式

第 5 节的分析表明非晶合金的玻璃化转变和聚苯乙烯的玻璃化转变可能有着同样的本质, 那么它们的比热公式极有可能是通用的, 所以本节用聚苯乙烯的比热温度公式来拟合非晶合金  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  的比热温度曲线.

此节讨论的是非晶合金  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  在玻璃化转变中的比热温度曲线, 数据来源于文献 [4]

的图 2(b).

$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  是过冷液体时, 其在温度  $T$  时的比热是  $-0.0007T + 0.325 + A$ , 而  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  是玻璃时, 其在温度  $T$  时的比热是  $0.0001T - 0.349 + A$ ,  $A$  为一个固定值. 取吸热峰的最高峰值温度  $587\text{ K}$  作为玻璃化转变温度  $T_g$ , 那么  $T_g$  时过冷液体和玻璃的比热差即比热台阶  $\Delta C_p$  为  $0.204\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  的摩尔质量是  $7368\text{ g/mol}$ , 以单原子作为摩尔量计数单元,  $\Delta C_p$  等于  $0.204 \times 7368 \div 100 = 15.03\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 约等于  $1.81R$ , 符合“非晶合金的比热台阶基本等于  $1.5R$ ”的规律. 根据第 5 节的分析, 以主链原子作为摩尔量计数单元, 聚苯乙烯的比热台阶基本等于  $1.5R$ . 依据这样的分析,  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  中的单原子等价于聚苯乙烯中的主链原子, 这样就可以把非晶合金  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  当作非晶高分子来处理了, 比热按照 (6) 式计算,  $C_{pr}$  取温度  $T$  时  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  是过冷液体时的比热.

按照第 4.2 节的方式处理文献 [4] 的图 2(b), 可以由降温速率为  $80\text{ K/min}$  的实验曲线得到  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  的比热温度曲线, 如图 4(a) 圆点曲线. 可知  $T_c$  等于  $581.68\text{ K}$ . 从曲线上选取两点 ( $579.21, -0.1372 + A$ ) 和 ( $575.74, -0.1927 + A$ ) (图 4(a) 黑点), 代入 (6) 式计算可得:  $a_f = 0.00027$ ,  $b = 11.57$ . 计算得到曲线如图 4(a) 实线所示, 拟合曲线和实验数据非常符合.

再从曲线上选取两点 ( $579.21, -0.1372 + A$ ) 和 ( $571.04, -0.2416 + A$ ) (如图 4(b) 黑点所示), 代入 (6) 式计算可得:  $a_f = 0.00043$ ,  $b = 7.20$ . 计算得到曲线如图 4(b) 实线所示, 可以看到由这组拟合参数得到的曲线也和实验数据非常符合.

两次拟合说明使用 (6) 式和两个点就可以拟合得到一条非常符合实验数据的曲线, (6) 式对于  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  是适用的. 但是通过两次拟合也可知取不同点计算得到的  $a_f$ ,  $b$  是不一样的, 本文认为原因是实验数据的精度不够、实验数据和真实值有偏差, 所以依据实验数据计算得到的  $a_f$ ,  $b$  和材料真实的  $a_f$ ,  $b$  也是有偏差的. 不过可以看到, 取不同点计算得到的  $a_f$ ,  $b$  差别很大, 所以依据实验数据求材料的  $a_f$ ,  $b$  存在着理论的可能, 实际操作上对实验数据的精度要求非常高. 两次拟合的点是任意取的, 如有兴趣还可以再任选两点进行拟合, 拟合结果也支持以上结论.

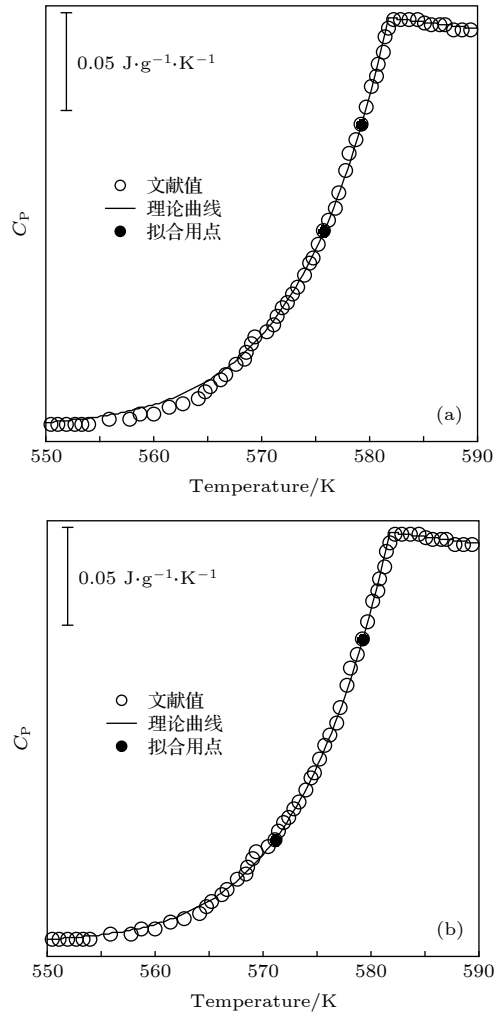


图 4  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  的比热温度曲线 (文献值的原数据取自文献 [4]) (a)  $a_f = 0.00027$ ,  $b = 11.57$ ; (b)  $a_f = 0.00043$ ,  $b = 7.20$

Fig. 4. Specific heat-temperature curves of  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  (The source data of the reference values marked in panel are extracted from Ref. [4]): (a)  $a_f = 0.00027$ ,  $b = 11.57$ ; (b)  $a_f = 0.00043$ ,  $b = 7.20$ .

## 7 结 论

本文的所有结论都是通过比热温度公式 (6) 定量分析实验后得到的, 图 3 和图 4 也证明了 (6) 式的定量分析精度非常高.

1) 本文对聚苯乙烯玻璃化转变的定量计算和分析支持: 聚苯乙烯玻璃化转变的判据是当聚苯乙烯中单个主链原子扩散运动概率  $P$  小于  $e^{-2e^3}$  时必须要有比例不小于  $1 + \frac{2e^3}{\ln P}$  的主链碳原子的扩散运动被冻结.

2) 本文的研究表明聚苯乙烯的玻璃化转变是主链原子扩散运动冻结或者激活的过程, 这个结论



和非晶合金相关研究结论一致, 之后又证明非晶合金  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  和聚苯乙烯在玻璃化转变中比热温度公式是一致的, 这些研究支持“非晶合金的玻璃化转变和聚苯乙烯的玻璃化转变有着同样的本质”这一结论. 结合结论 1, 本文认为非晶合金的玻璃化转变判据是当非晶合金中原子扩散运动的概率  $P$  小于  $e^{-2e^3}$  时, 则必有比例不小于  $1+2e^3/\ln P$  的原子扩散运动被冻结. 这个判据对开发新的非晶合金有指导意义, 对开发新的非晶材料有启示意义.

3) 根据第 6 节的分析, 对于非晶合金,  $b$  值很可能大于 1.  $b$  值对于非晶合金是一个非常重要的参数,  $b$  值大于 1 代表着过冷非晶合金液体的运动单元不是金属原子, 而是高分子链段一样的金属原子链段. 如果可以进一步研究  $b$  值和材料特性、温度之间的关系, 那么可能会对过冷液体的形成原因和运动规律有更为深刻的认识.

## 参考文献

- [1] Jin X, Wang L M 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176406 (in Chinese) [金肖, 王利民 2017 物理学报 **66** 176406]
- [2] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924
- [3] Wang W H 2013 *Progress in Physics* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
- [4] Ke H B, Wen P, Zhao D Q, Wang W H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 251902
- [5] Ke H B, Wen P, Zhao Z F, Wang W H 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 046402
- [6] Ke H B, Wen P, Wang W H 2012 *AIP Adv.* **2** 041404
- [7] Li J, Zhang Y, Zhang C S 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1359 (in Chinese) [李健, 张焯, 张声春 1996 物理学报 **45** 1359]
- [8] Wen P 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176407 (in Chinese) [闻平 2017 物理学报 **66** 176407]
- [9] Ren J L, Yu L P, Zhang L Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176401 (in Chinese) [任景莉, 于利萍, 张李盈 2017 物理学报 **66** 176401]
- [10] Angell C A, Ngai K L, McKenna G B, McMillan P F, Martin S W 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3113
- [11] Liu G D, Zhang F Q, Zhang L J, Wang Y L, Fan L B 2010 *Acta Polym. Sin.* **54** 1065 (in Chinese) [刘国栋, 张福强, 张丽娇, 王艳丽, 范留彬 2010 高分子学报 **54** 1065]
- [12] Lu X Y, Jiang B Z 1990 *Acta Polym. Sin.* **34** 434 (in Chinese) [卢新亚, 姜炳政 1990 高分子学报 **34** 434]
- [13] He M J, Chen W X, Dong X X 1990 *Polymer Physics* (Rev. ed.) (Shanghai: Fudan University Press) pp224–237 (in Chinese) [何曼君, 陈维孝, 董西侠 1990 高分子物理(修订版)(上海: 复旦大学出版社) 第224—237页]
- [14] Zhuo Q J 1987 *Free Volume of Polymer* (Chengdu: Chengdu University of Science And Technology Press) pp138–144 (in Chinese) [卓启疆 1987 聚合物自由体积(成都: 成都科技大学出版社) 第138—144页]
- [15] Jiang W L 2019 *Numerical Study of Plateau Modulus in Glass Transition* (Beijing: Sciencepaper Online) [2019-07-05] (in Chinese) [姜文龙 2019 玻璃化转变中高弹模量的定量研究(北京: 中国科技论文在线) [2019-07-05]]
- [16] Fu X C, Shen W X, Yao T Y, Hou W H 2005 *Physical Chemistry* (Vol. 1, 5th Ed.) (Beijing: Higher Education Press) pp396–397 (in Chinese) [傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华 2005 物理化学(上册, 第五版)(北京: 高等教育出版社) 第396—397页]
- [17] Yu T Y, He M J, Bo H S, He J C, Zhang W 1986 *Viscoelasticity of Polymers* (Shanghai: Shanghai Science & Technology Publishers) pp38–44 (in Chinese) [于同隐, 何曼君, 卜海山, 胡家聪, 张炜 1986 高聚物的粘弹性(上海: 上海科学技术出版社) 第38—44页]
- [18] Mark J E 1999 *Polymer Data Handbook* (Oxford: Oxford University Press) pp830–836
- [19] Lin J J, Zuo Y, Liu G D 2014 *Journal of Hebei University of Technology* **43** 33 (in Chinese) [林晶晶, 左阳, 刘国栋 2014 河北工业大学学报 **43** 33]
- [20] Li L X, Zhao D M, Fan L B, Liu G D 2011 *Journal of Hebei University (Natural Science Edition)* **31** 617 (in Chinese) [李丽霞, 赵冬梅, 范留彬, 刘国栋 2011 河北大学学报(自然科学版) **31** 617]



# Mechanism and quantitative study of specific heat change during glass transition of amorphous polystyrene and $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$

Jiang Wen-Long<sup>†</sup>

(*Technical Department, Quaker Houghton, Shanghai 201112, China*)

(Received 4 March 2020; revised manuscript received 1 April 2020)

## Abstract

The nature of glass transition is one of the most interesting problems in modern condensed matter physics. There is a theory that shows that when the particle's diffusion motion probability  $P$  is less than  $e^{-2e^3}$ , the proportion of particles whose diffusion motion is frozen is not less than  $1 + 2e^3/\ln P$ . Based on the modulus temperature formula of this theory and the experimental modulus-temperature curve of polystyrene in the literature, the free volume expansion coefficient of polystyrene is determined to be in a range of 0.00045–0.00052.

In this paper, we first quantitatively study the specific heat temperature relationship in the glass transition of polystyrene. Based on this theory, the specific heat-temperature formula in the glass transition region is derived. The material in the glass transition region is a mixture of rubber and glass, and this two-component (rubber and glass) system's total specific heat is the product of the specific heat of the rubber and the percentage of rubber in the two-component system plus the product of the specific heat of the glass and the percentage of glass in the two-component system. Let  $b$  be the number of atoms in the main chain of the segment, then the proportion of rubber will be the  $b$ -th power of free volume fraction. This specific heat-temperature formula with polystyrene is tested. By substituting the obtained free volume expansion coefficient of the polystyrene into the specific heat-temperature formula, the resulting formula can accurately and quantitatively describe the specific heat-temperature relationship in the glass transition of polystyrene without fitting any parameters.

In this paper, we also study the change of motion in the glass transition of polystyrene. According to the analysis, the glass transition process of polystyrene is a process in which the diffusion movement of the main chain atoms is activated or frozen, which is consistent with the conclusions of relevant research on amorphous alloys. When the main chain atom is used as the molar unit of measurement, the specific heat change in the glass transition of polystyrene is  $1.61R$  ( $R$  is the gas constant), which is consistent with the law, i.e. "the specific heat change in the glass transition of the amorphous alloy is about  $1.5R$ ". These consistent conclusions predict that the glass transitions of amorphous alloys and glass transitions of polystyrene have the same essence. Based on this idea, the specific heat temperature formulas of the amorphous alloy  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  and polystyrene are verified and prove to be consistent.

**Keywords:** glass transition, specific heat-temperature formula, amorphous alloy, polystyrene

**PACS:** 64.70.Q–, 64.70.P–

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200331

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [guihuashu@126.com](mailto:guihuashu@126.com)