

玻璃化转变的频率依赖性

目的 显示在不同频率下测试时，力学模量和损耗因子在玻璃化转变处如何变化。

样品 固化的 KU600 环氧树脂粉末

条件 测试仪器：DMA，剪切样品夹具

样品制备：两个小圆柱体，直径 5 mm、厚 1 mm，通过压实细小的未固化 KU600 粉末制成。圆柱体装在剪切样品夹具中，以 2 K/min 加热至 250°C 固化树脂，然后冷却到室温。

DMA 测试：测试在 0.1、1、10、100 和 1000 Hz 下进行，以 1 K/min 加热速率从 70 至 180°C。最大力振幅 5 N；最大位移振幅 30 μm ；偏移控制为零。

气氛：静态空气

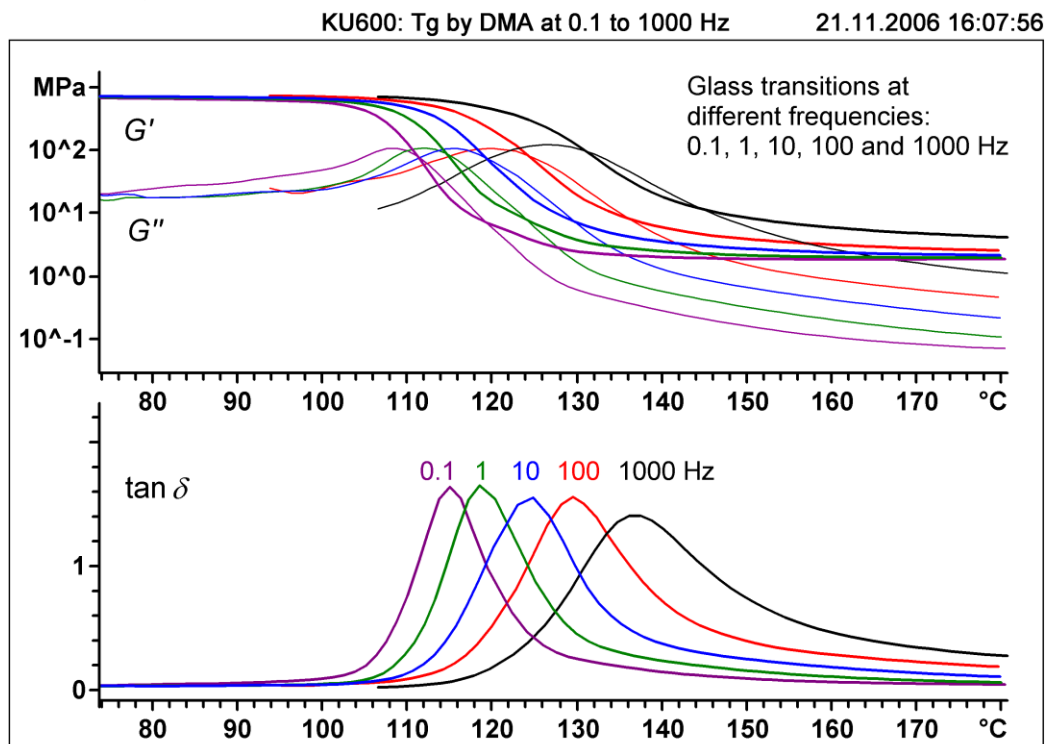


图 1 Figure 1

解释 不同频率下测试的与温度关系的曲线见图 1 中。在玻璃化转变区 G' 曲线显示台阶变化，而 G'' 和 $\tan \delta$ 曲线呈现峰。可以观察到，在较高频率峰移向较高温度。同样清晰的是，在同一频率下测试的 G'' 和 $\tan \delta$ 曲线的峰值并不在同一温度。由损耗模量测定的玻璃化转变低于从损耗因子测定的。

如以前所提到的(2.5.3.1 节)，玻璃化转变是一个松弛效应。它源自协同单元的分子活动性。随着温度升高，协同重排的频率增加。在低温，这些重排的频率比所用的测试频率低得多。在这种情况下，样品显得坚硬，因而贮存模量大。在较高温度，协同重排的频率比测试频率高得多，因而材料显得柔软，贮存模量低。

在测量频率大致等于协同重排频率的温度范围内，在贮存模量上观察到一个台阶。这时，部分力学能量被消散，它转化成熟。这就是为什么贮存模量的台阶伴随着损耗模量的峰。

玻璃化转变和分子运动频率之间的关系再次反映在被测转变的频率依赖性中。

计算 玻璃化转变(松弛)的温度和频率依赖性可通过计算不同测试频率下 $\tan\delta$ 峰最大值的温度来研究。通常，频率的对数对温度的倒数作图(开尔文)：

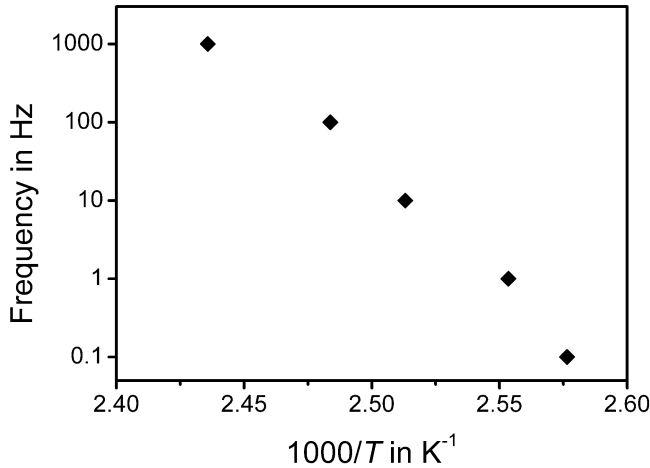


图 2. 松弛过程(玻璃化转变)的活化图

由于测试频率大致等于协同重排的平均频率，所以该曲线可被看作松弛过程的活化图。协同松弛过程如玻璃化转变总是显示本图所示类型的曲线，可由 Vogel-Fulcher 方程描述：

$$\log\left(\frac{f}{f_0}\right) = \frac{B}{T - T_V}$$

这里 f_0 是高频极限值， T_V 是 Vogel 温度，B 是曲率参数。

这里 T_r 是任一参比温度， f_r 是指定给 T_r 的参比频率， C_1 和 C_2 是 WLF 常数。

当然，这里的 WLF 常数取决于参比值的选择。

两个等式是相互等价的，但更推荐 Vogel-Fulcher 的描述，因为少使用一个参数。

$$\log\left(\frac{f}{f_r}\right) = \frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)}$$

结论 玻璃化转变是与频率有关的。在较高频率下，它移至较高温度。测试频率与协同重排的实际频率有相同的数量级。因为频率和转变温度之间的非线性关系，所以在较高频率下比较低频率下测得的转变更宽。当报告由 DMA 测定的玻璃化转变温度时，详细说明实验条件尤其是所用的频率是必不可少的。